

## 少棘巨蜈蚣中二个新含氮芳香苷的分离鉴定

杨书平<sup>1,2#</sup>, 胡缤元<sup>2#</sup>, 程永现<sup>1,2\*</sup>

(1. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046; 2. 深圳大学医学部药学院, 中医药守正创新研究院, 广东省中药有效成分与肠道微生物组学重点实验室, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 通过大孔树脂、MCI gel CHP 20P、ODS-A-HG、Sephadex LH-20 等色谱方法反复柱层析, 并结合 TLC 和反相 HPLC 色谱方法, 从药用动物少棘巨蜈蚣醇提物的乙酸乙酯部位中分离得到 3 个苷类和 2 个肽类化合物。借助 UV、1D/2D NMR 和 HR-ESI-MS 等现代波谱技术分别鉴定为 colosides A 和 B (**1** 和 **2**)、吲哚-3-甲酰基- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (**3**)、橙黄胡椒酰胺 (**4**) 和环(L-苯丙-L-缬) (**5**)。其中 **1** 和 **2** 为新化合物、**3** 和 **4** 为首次从蜈蚣中分到的化合物。

**关键词:** 蜈蚣科; 少棘巨蜈蚣; 化学成分; 芳香苷; 吲哚苷; 肽类

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2024)08-2283-05

## Isolation and identification of two nitrogen-containing aromatic glycosides from *Scolopendra subspinipes mutilans*

YANG Shu-ping<sup>1,2#</sup>, HU Bin-yuan<sup>2#</sup>, CHENG Yong-xian<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China; 2. Institute for Inheritance-based Innovation of Chinese Medicine, Shenzhen University Medical School, Guangdong Provincial Key Laboratory of Chinese Medicine Ingredients and Gut Microbiomics, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** Using column chromatography methods including the macroporous adsorbent resin, MCI gel CHP 20P, ODS-A-HG, Sephadex LH-20, combined with chromatographic separation methods such as TLC and reversed-phase HPLC, three glycosides (**1-3**) and two peptides including two new compounds were isolated from the ethanol extract of arthropod *Scolopendra subspinipes mutilans*. Their structures were identified as colosides A and B (**1** and **2**), 3,4-dihydroxyquinoline-4- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (**3**), aurantiamide (**4**), cyclo (L-phe-L-val) (**5**) by UV, NMR and HR-ESI-MS spectroscopic techniques.

**Key words:** Scolopendridae; *Scolopendra subspinipes mutilans*; chemical component; aromatic glycoside; indole glycoside; peptide

蜈蚣别名天龙、千足虫等, 最早记载于《神农本草经》, 是我国常见的动物类药物。味辛性温, 具有息风镇痉、通络止痛、攻毒散结的功效, 用于肝风内动、痉挛抽搐等症<sup>[1]</sup>。药用蜈蚣为蜈蚣科动物少棘巨蜈蚣 *Scolopendra subspinipes mutilans* (L.) Koch. 的干燥体<sup>[2]</sup>,

其主要化学成分为脂肪酸、肽类、喹啉类、多糖和微量元素等<sup>[3]</sup>, 具有抗肿瘤<sup>[4]</sup>、抗血栓<sup>[5]</sup>、抗心肌缺血<sup>[6]</sup>、抗菌<sup>[7]</sup>等药理活性, 被广泛用于临床, 尤善治疑难杂症<sup>[8-10]</sup>, 但总体上动物药的有效成分研究尚不够充分。本课题组多年来致力于动物药药效成分挖掘, 本文从蜈蚣 80% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位中分离得到的 5 个单体化合物, 包括 2 个含氮芳香苷类 (**1** 和 **2**), 1 个吲哚苷类 (**3**) 和 2 个肽类化合物 (**4** 和 **5**), 结构见图 1。其中 **1** 和 **2** 为新化合物, **3** 和 **4** 均为首次从蜈蚣中分离得到。

收稿日期: 2024-01-26; 修回日期: 2024-03-22.

基金项目: 深圳市高层次人才团队项目 (孔雀团队).

#共同第一作者.

\*通讯作者 Tel: 86-755-86172799, E-mail: yxcheng@szu.edu.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2024-0083

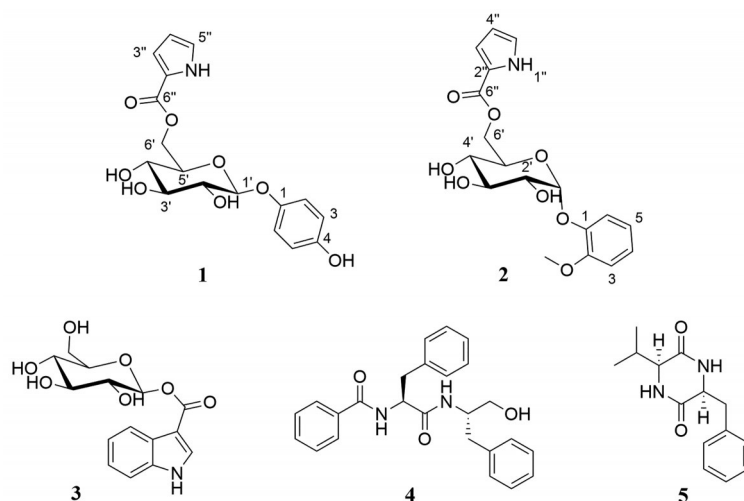


Figure 1 Structures of compounds 1–5

## 结果与讨论

化合物**1**为白色无定形固体。根据HR-ESI-MS  $m/z$  388.101 5  $[M+Na]^+$  (计算值 388.100 3,  $C_{17}H_{19}NO_8Na$ ) 结合其NMR数据,提示其分子式为 $C_{17}H_{19}NO_8$ ,不饱和度为9。 $^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ ) 谱(表1)烯氢区显示3个质子信号 [ $\delta_H$  7.00 (1H, dd,  $J = 2.5, 1.5$  Hz, H-5''), 6.92 (1H, dd,  $J = 3.8, 1.5$  Hz, H-4''), 6.24 (1H, dd,  $J = 3.8, 2.5$  Hz, H-3'')], 1组AA'BB'特征信号 [ $\delta_H$  6.92 (2H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-2, H-6), 6.58 (2H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-3, H-5)]。此外,还显示1组糖基的特征信号 [ $\delta_H$  4.70 (1H, d,  $J = 7.4$  Hz, H-1'), 4.56 (1H, dd,  $J = 11.7, 2.3$  Hz, Ha-6'), 4.45 (1H, dd,  $J = 11.7, 7.1$  Hz, Hb-6'), 3.69 (1H, m, H-5'), 3.45 (1H, m, H-3'), 3.43 (1H, m, H-2'), 3.41 (1H, m, H-4')]。在 $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CD_3OD$ ) 和

DEPT 135 谱可见1个羰基信号 [ $\delta_C$  162.6 (C-6'')], 3个不饱和季碳 [ $\delta_C$  153.9 (C-4), 152.4 (C-1), 123.4 (C-2'')], 7个不饱和叔碳信号 [ $\delta_C$  125.0 (C-5''), 119.6 (C-2,6), 117.0 (C-4''), 116.6 (C-3,5), 110.7 (C-3'')], 通过HSQC谱数据分析,确定了直接相关的氢信号(表1)。另外,在中场区有6个碳信号 [ $\delta_C$  103.9 (C-1'), 78.0 (C-3'), 75.7 (C-5'), 75.0 (C-2'), 71.9 (C-4'), 64.3 (C-6')], 结合 $^1H$  NMR谱糖基的7个氢信号表明为一个葡萄糖, H-1'的耦合常数 ( $J = 7.4$  Hz), 表明葡萄糖苷键为 $\beta$ -构型。由 $^1H$ - $^1H$  COSY谱(图2)中H-2, H-6 ( $\delta_H$  6.92,  $J = 8.9$  Hz)和H-3, H-5 ( $\delta_H$  6.58,  $J = 8.9$  Hz)的相关信号和耦合常数,得出1,4-取代苯基片段。根据H-4'' ( $\delta_H$  6.92,  $J = 3.8, 1.5$  Hz)/H-3'' ( $\delta_H$  6.24,  $J = 3.8, 2.5$  Hz)/H-5'' ( $\delta_H$  7.00,  $J = 2.5, 1.5$  Hz)的 $^1H$ - $^1H$  COSY相关信号,结合其

Table 1  $^{13}C$  NMR (151 MHz) and  $^1H$  NMR (500 MHz) spectral of **1** and **2** (in  $CD_3OD$ )

No.	<b>1</b>		<b>2</b>	
	$\delta_C$ , type	$\delta_H$ ( $J$ in Hz)	$\delta_C$ , type	$\delta_H$ ( $J$ in Hz)
1	152.4, C		147.9, C	
2	119.6, CH	6.92, d (8.9)	150.9, C	
3	116.6, CH	6.58, d (6.7)	113.7, CH	6.96, dd (8.2, 2.0)
4	153.9, C		124.1, CH	6.94, td (8.2, 1.2)
5	116.6, CH	6.58, d (6.7)	122.2, CH	6.68, t-like (8.2)
6	119.6, CH	6.92, dd (8.9)	118.3, CH	7.08, dd (8.2, 1.2)
1'	103.9, CH	4.70, d (7.4)	102.9, CH	4.86, d (3.8)
2'	75.0, CH	3.43, m	74.9, CH	3.54, dd (9.0, 7.6)
3'	78.0, CH	3.45, m	77.8, CH	3.49, t (9.0)
4'	71.9, CH	3.41, m	71.8, CH	3.43, m
5'	75.7, CH	3.69, m	75.7, CH	3.71, m
6'	64.3, CH <sub>2</sub>	Ha: 4.56, dd (11.7, 2.3) Hb: 4.45, dd (11.7, 7.1)	64.1, CH <sub>2</sub>	Ha: 4.54, dd (11.9, 2.3) Hb: 4.44, dd (11.9, 6.9)
2''	123.4, C		123.3, C	
3''	110.7, CH	6.24, dd (3.8, 2.5)	110.7, CH	6.22, dd (3.8, 2.6)
4''	117.0, CH	6.92, dd (3.8, 1.5)	116.9, CH	6.89, dd (3.8, 1.5)
5''	125.0, CH	7.00, dd (2.5, 1.5)	124.9, CH	6.98, dd (1.5, 2.6)
6''	162.6, C		162.5, C	
2-OCH <sub>3</sub>			56.7, CH <sub>3</sub>	3.95, s

耦合常数并和文献<sup>[11]</sup>报道的相关数据比较得出2-吡咯甲酸片段。在HMBC谱(图2)中,糖端基H-1'与C-1相关,证明 $\beta$ -吡喃葡萄糖基连接在苯环的C-1上;根据H<sub>2</sub>-6'与C-6''的相关,结合葡萄糖C-6'的化学位移值( $\delta_c$  64.3)推定 $\beta$ -葡萄糖单元的6'-羟基与2-吡咯甲酸形成酯。通过酸水解及衍生化得到的糖部分经手性HPLC分析的保留时间( $t_r = 15.48$  min)与D-葡萄糖一致,确证其为D-葡萄糖。因此确定化合物1的结构如图1所示,命名为coloside A。

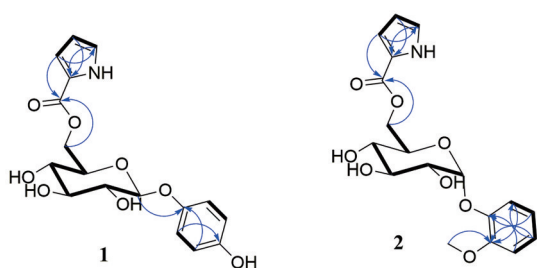


Figure 2 The <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (thick lines) and key HMBC (H→C,  $\curvearrowright$ ) correlations of compounds 1 and 2

化合物2为白色粉末。根据HR-ESI-MS  $m/z$  402.114 9 [M+Na]<sup>+</sup> (计算值402.115 9, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>8</sub>Na) 确定其分子式为C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>8</sub>, 不饱和度为9。分析其NMR谱数据(表1)发现与1相似, 区别仅在于苯环上的取代模式不同。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 谱中 [ $\delta_H$  7.08 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.2$  Hz, H-6), 6.96 (1H, dd,  $J = 8.2, 2.0$  Hz, H-3), 6.94 (1H, td,  $J = 8.2, 1.2$  Hz, H-4), 6.68 (1H,  $t$ -like,  $J = 8.2$  Hz, H-5)] 一组氢信号, 结合<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY谱中(图2)H-3/H-4/H-5/H-6的相关信号, 推测为邻位取代的二取代苯环; 在高场区显示1个甲氧基( $\delta_H$  3.95, 3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>)信号, 结合HMBC谱(图2)中2-OCH<sub>3</sub>与C-2的相关信号得出的甲氧基取代在C-2位。根据<sup>1</sup>H NMR谱糖端基信号H-1'的耦合常数( $J = 3.8$  Hz), 可知葡萄糖苷键为 $\alpha$ -构型, 通过酸水解及衍生化得到的糖部分经手性HPLC分析的保留时间( $t_r = 15.50$  min)与D-葡萄糖一致, 确证其为D-葡萄糖。因此确定化合物2的结构式如图1所示, 命名为coloside B。

## 实验部分

AB SCIEX triple TOF X500R 质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); MCP 100 型旋光仪(奥地利 Anton Paar 公司); Bruker AV-500 MHz 及 AV-600 MHz 核磁共振仪用超导核磁共振仪(以 TMS 为内标, 德国 Bruker 公司); SP 5030 型高效液相色谱仪和 Thermo EVO 300 紫外分光光度计(北京赛谱锐思科技有限公司); XAD 16N 大孔吸附树脂(Rohmhaas Amberlitetm, 美国罗门

哈斯公司); MCI gel CHP 20P (70~150  $\mu$ m, 日本三菱化学公司); ODS-A-HG 色谱柱(12 nm S-50  $\mu$ m)、制备用 YMC-Pack ODS-A 色谱柱(20 mm  $\times$  250 mm I.D.S-5  $\mu$ m, 12 nm), 日本 YMC 公司; 半制备用 SEP Basic C18 色谱柱(120A 5  $\mu$ m, 10 mm  $\times$  250 mm, 北京赛谱锐思科技有限公司); IC00CE-VF074 手性色谱柱(4.6 mm  $\times$  250 mm I.D.S-5  $\mu$ m, 日本 CHIRALPAK 公司)。

蜈蚣药材于2018年12月25日购自安徽华曜农业科技有限公司, 由中国科学院昆明动物研究所董大志研究员鉴定为少棘巨蜈蚣 *Scolopendra subspinipes mutilans* (L.) Koch. 的干燥体, 样品标本(CHYX0620)保存于广东省深圳市深圳大学丽湖校区药学院。

## 1 提取分离

将蜈蚣干燥体(20.0 kg)粉碎后用80%乙醇室温浸泡3次(100 L  $\times$  3, 3 h), 滤液减压浓缩得到提取物浓缩液(6.7 kg)。提取物用乙酸乙酯等体积萃取三次, 得到乙酸乙酯部位(1.4 kg)。经MCI gel CHP 20P进行梯度洗脱(10%~100%甲醇), 经TLC检识合并, 得到9个组分Fr.1~Fr.9。将Fr.3(2.9 g)用Sephadex LH-20柱层析(75%甲醇)得到5个组分Fr.3.1~Fr.3.5, Fr.3.4(491.0 mg)经制备HPLC(15%~100%甲醇, 含0.04%三氟乙酸, 7 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>)分成6个组分Fr.3.4.1~Fr.3.4.6, 将Fr.3.4.4(20.0 mg)用半制备HPLC(45%甲醇, 含0.04%三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>)纯化得化合物3(1.7 mg,  $t_r = 17.9$  min)。将Fr.4(3.0 g)经Sephadex LH-20柱层析(75%甲醇)得到6个组分Fr.4.1~Fr.4.6, 其中Fr.4.4(299.0 mg)经制备HPLC(20%~100%甲醇, 含0.04%三氟乙酸, 7 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>)得到6个组分Fr.4.4.1~Fr.4.4.6, 将Fr.4.4.4(10.0 mg)用半制备HPLC(35%甲醇, 含0.04%三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>)纯化得到化合物1(0.7 mg,  $t_r = 16.4$  min)。Fr.6(16.0 g)经MCI gel CHP 20P色谱柱(10%~100%甲醇)洗脱得到9个组分Fr.6.1~Fr.6.9。Fr.6.4(1.9 g)经Sephadex LH-20柱色谱(75%甲醇)分离得到6个组分Fr.6.4.1~Fr.6.4.6, 其中Fr.6.4.2(448.4 mg)和Fr.6.4.3(107.6 mg)分别经制备HPLC(20%~100%甲醇, 含0.04%三氟乙酸, 7 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>)洗脱得到Fr.6.4.2.1~Fr.6.4.2.9及Fr.6.4.3.1~Fr.6.4.3.8, 将Fr.6.4.2.6(73.6 mg)用半制备HPLC(52%甲醇, 含0.04%三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>)纯化得到化合物2(4.5 mg,  $t_r = 25.3$  min)。Fr.6.4.3.5(74.9 mg)用半制备HPLC(31%乙腈, 含0.04%三氟乙酸, 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>)纯化得到化合物5(3.2 mg,  $t_r = 9.9$  min)。将Fr.7(12.0 g)用ODS-A-HG反相柱划分了6段Fr.7.1~Fr.7.6, 其中Fr.7.2(1.6 g)经Sephadex LH-20柱色谱(70%甲醇)划分成3个组分Fr.7.2.1~Fr.7.2.3, Fr.7.2.2(76.0 mg)经半制备HPLC(49%乙腈,

含0.06%三氟乙酸, 3 mL·min<sup>-1</sup>) 纯化得化合物**4** (3.1 mg,  $t_R = 23.8$  min)。

## 2 化合物**1**和**2**的酸水解及糖绝对构型的确定

取化合物**1** (约0.6 mg) 和**2** (约0.7 mg) 分别加入 2 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液 1.5 mL, 在 90 °C 加热水解 3 h, 减压干燥溶剂后, 加 1 mL 蒸馏水, 用正丁醇等体积萃取 3 次, 水层减压浓缩干燥得到糖部位。将糖部位加入 *L*-半胱氨酸甲酯 1 mg 和吡啶 1 mL, 在 60 °C 水浴加热 1.5 h, 再向混合物中加邻甲苯异硫氰酸酯 20 μL, 同时 *L*-葡萄糖和 *D*-葡萄糖以同样的方式衍生化。通过手性 HPLC (IC 柱, 90:10 正己烷-乙醇, 流速 1 mL·min<sup>-1</sup>) 分析与葡萄糖标准品的保留时间 (*D*-Glu,  $t_R = 15.56$  min; *L*-Glu,  $t_R = 16.56$  min) 比较推断得到绝对构型。

## 3 结构鉴定

化合物**1** 为白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{20} -28.6$  ( $c$  0.21, MeOH), UV (MeOH)  $\lambda_{max}$  (log $\epsilon$ ): 201 (4.18)、224 (4.15)、267 (4.30) nm。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 和 <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 数据见表 1, HR-ESI-MS  $m/z$  388.101 5 [M+Na]<sup>+</sup> (计算值 388.100 3, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>Na)。

化合物**2** 为白色无定形粉末,  $[\alpha]_D^{20} -61.3$  ( $c$  0.31 MeOH), UV (MeOH)  $\lambda_{max}$  (log $\epsilon$ ): 203.0 (4.36)、223 (4.33)、268 (4.44) nm。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 和 <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 数据见表 1, HR-ESI-MS  $m/z$  402.114 9 [M+Na]<sup>+</sup> (计算值 402.115 9, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>Na)。

化合物**3** 褐色胶状, 可溶于甲醇,  $[\alpha]_D^{20} -24.0$  ( $c$  0.20, MeOH), ESI-MS  $m/z$  324 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>7</sub>。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_H$  8.10 (1H, m, H-4), 8.07 (1H, s, H-2), 7.55 (1H, m, H-7), 7.21 (2H, m, H-5, H-6), 5.74 (1H, d,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 3.88 (1H, dd,  $J = 12.2, 2.1$  Hz, Ha-6'), 3.72 (1H, dd,  $J = 12.1, 4.9$  Hz, Hb-6'), 3.57~3.43 (4H, m, H-2', H-3', H-4', H-5'); <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_C$  165.6 (C-10), 138.2 (C-8), 134.2 (C-2), 127.5 (C-9), 123.9 (C-6), 122.7 (C-5), 122.0 (C-6), 113.0 (C-7), 107.5 (C-3), 95.3 (C-1'), 78.8 (C-5), 78.3 (C-3'), 74.2 (C-2'), 71.8 (C-4'), 62.4 (C-6')。该化合物的 NMR 数据与文献<sup>[12]</sup>报道基本一致, 确定其为吲哚-3-甲酰基- $\beta$ -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物**4** 白色粉末, 可溶于甲醇,  $[\alpha]_D^{20} -15.5$  ( $c$  0.26, MeOH), ESI-MS  $m/z$  403 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_H$  7.72 (2H, m, H-3', H-7'), 7.54 (1H, m, H-5'), 7.44 (2H, m, H-4', H-6'), 7.28 (5H, m, H-5, H-6, H-7, H-8, H-9), 7.15 (3H, m, H-5''~7''), 7.08 (2H, m, H-4'', H-8''), 4.80 (1H, q,  $J = 8.1$  Hz, H-2), 4.10 (1H, m, H-1''), 3.45 (2H, m, H-9''), 3.21 (1H, dd,  $J = 13.8, 6.1$  Hz, Ha-3), 3.05 (1H, dd,  $J =$

13.8, 8.7 Hz, Hb-3), 2.78 (1H, m, Ha-2''), 2.71 (1H, dd,  $J = 13.7, 8.2$  Hz, Hb-2''); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta_C$  171.9 (C-1), 168.6 (C-1'), 138.2 (C-4), 137.3 (C-3''), 133.9 (C-2'), 131.5 (C-5'), 129.0 (C-6, C-8), 128.96 (C-5'', C-7''), 128.1 (C-4'', C-8''), 128.0 (C-5, C-9), 127.9 (C-3', C-7'), 127.1 (C-7), 126.3 (C-4', C-6'), 125.9 (C-6''), 62.5 (C-9''), 55.3 (C-2), 52.8 (C-1''), 37.4 (C-3), 36.5 (C-2'')。该化合物的 NMR 数据与文献<sup>[13]</sup>报道基本一致, 确定其为橙黄胡椒酰胺。

化合物**5** 白色粉末, 可溶于二甲基亚砜,  $[\alpha]_D^{20} -13.5$  ( $c$  0.23, MeOH), ESI-MS  $m/z$  247 [M+H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta_H$  8.07 (1H, brs, Phe-NH), 7.90 (1H, brs, Val-NH), 7.20 (5H, m, H-5'~9'), 4.20 (1H, m, H-2'), 3.52 (1H, m, H-2), 3.14 (1H, dd,  $J = 13.5, 4.3$  Hz, Ha-3'), 2.87 (1H, m, Hb-3'), 1.69 (1H, m, H-3), 0.64 (3H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-4), 0.26 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-5); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO)  $\delta_C$  167.0 (C-1), 166.9 (C-1'), 136.8 (C-4'), 130.8 (C-5', C-9'), 128.4 (C-6', C-8'), 127.0 (C-7'), 59.6 (C-2), 55.5 (C-2'), 38.3 (C-3'), 31.5 (C-3'), 18.7 (C-4), 16.7 (C-5)。该化合物的 NMR 数据与文献<sup>[14]</sup>报道基本一致, 确定其为环(*L*-苯丙-*L*-缬)。

**作者贡献:** 杨书平是本文第一作者, 负责化合物的结构鉴定和文章撰写; 胡缤元为本文的共同第一作者, 负责实验提取分离和文章修改; 程永现为本文的通讯作者, 设计和指导实验, 并对文章审阅和定稿。

**利益冲突:** 所有作者均声明不存在利益冲突。

## References

- [1] Xu SN. Shennong's Classic of Material Medical (神农本草经) [M]. Shijiazhuang: Hebei Science & Technology Press, 1996: 70.
- [2] National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典) [S]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [3] Xia ZH, Zhao GL, Xiao XW, et al. Research progress of Chinese medicine centipede [J]. Pharm Clin Chin Mater Med (中药与临床), 2023, 14: 103-108.
- [4] Wang S, Qin WH. Tumor-inhibitory effect of prickly centipede and less thorn centipede [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2011, 17: 156-158.
- [5] Liu RL, Liao JP, Liu SG. Study on the anticoagulant of different extracts of Centipede [J]. Guiding Tradit Chin Med Pharm (中医药导报), 2015, 21: 32-33.
- [6] Zhao ZG, Li JY, Jiang Y, et al. Influence of centipede acidic protein on cardiac function in rats with acute heart failure [J]. J Beijing Univ Tradit Chin Med (北京中医药大学学报), 2008,

- 31: 106.
- [7] Cao YR, Yue CY, Liu ZC, et al. Detecting the antimicrobial and enzyme activity of centipede's intestinal bacteria [J]. *J Kunming Univ (昆明学院学报)*, 2015, 37: 60-62, 79.
- [8] Liu ML. Treating 60 cases of migraine with scorpion and centipede powder [J]. *Fujian J Tradit Chin Med (福建中医药)*, 2009, 40: 35.
- [9] Xu X, Zhang MZ, Du RX, et al. Experience of Professor Jiang Shiqing treatment of primary malignant bone tumor with Yang He Decoction and centipede [J]. *J Chin Med (中医学报)*, 2017, 32: 174-177.
- [10] Chen ZP. Clinical application of centipede [J]. *J Pract Tradit Chin Med (实用中医药杂志)*, 2011, 27: 551-552.
- [11] Ryczek S, Dettner K, Unverzagt C. Synthesis of buprestins D, E, F, G and H; structural confirmation and biological testing of acyl glucoses from jewel beetles (Coleoptera: Buprestidae) [J]. *Bioorg Med Chem*, 2009, 17: 1187-1192.
- [12] Yang PF, He CY, Huang S, et al. Chemical constituents from *Chrysanthemum morifolium* [J]. *Chin Tradit Pat Med (中成药)*, 2019, 41: 2924-2928.
- [13] Zan K, Chen XQ, Fu Q, et al. Chemical ingredients isolated from the aerial parts of *Artemisia anomala* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2010, 19: 95-99.
- [14] Zeng XR, Jiao WH, Tang JS, et al. Secondary metabolites from marine actinomycete *Streptomyces* sp. (No. 30701) [J]. *Chin J Med Chem (中国药物化学杂志)*, 2010, 20: 298-303.