

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw202206008

程璐瑶, 陈肖学, 张颖君, 等, 2023. 古树大理茶优势内生真菌 1 个新四氢- $\beta$ -咪啉二酮哌嗪的分离鉴定 [J]. 广西植物, 43(7): 1252–1257.

CHENG LY, CHEN XX, ZHANG YJ, et al., 2023. Isolation and identification of a new tetrahydro- $\beta$ -carboline diketopiperazine from a predominant endophytic fungus in ancient *Camellia taliensis* [J]. *Guihaia*, 43(7): 1252–1257.



## 古树大理茶优势内生真菌 1 个新四氢- $\beta$ -咪啉二酮哌嗪的分离鉴定

程璐瑶<sup>1</sup>, 陈肖学<sup>1</sup>, 张颖君<sup>2</sup>, 黄永林<sup>3</sup>, 朱国磊<sup>1</sup>, 李娜<sup>2</sup>, 赵平<sup>1\*</sup>

( 1. 西南林业大学西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室, 昆明 650224; 2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650201; 3. 广西壮族自治区广西植物研究所, 中国科学院广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西 桂林 541006 )

**摘要:** 为挖掘古树大理茶优势内生真菌间座壳属菌株 *Diaporthe tectonigena* 的化学成分, 该研究采用硅胶、大孔吸附树脂 Diaion HP20、葡聚糖凝胶 LH-20 等柱层析方法, 对该菌株的大米固态发酵提取物进行分离纯化, 并通过 HRMS、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、HSQC、HMBC 和 COSY 等波谱分析, 对所得化合物进行结构鉴定。结果表明: (1) 从该菌株大米固态发酵提取物中分离得到 4 个化合物, 其中新化合物 **1** 鉴定为四氢- $\beta$ -咪啉二酮哌嗪类生物碱, 命名为 tectonicgenazine A。(2) 3 个已知化合物分别鉴定为 *trans*-cyclo-(D-tryptophanyl-L-tyrosyl) (**2**)、1*H*-咪啉-3-羧酸-2,3-二羟基丙酯 (**3**) 和 *N*-羟乙基-2-乙酰基吡咯 (**4**), 其中化合物 **3** 为首次从自然界中分离所得。

**关键词:** 大理茶, 内生真菌, 间座壳属, 固态发酵, 二酮哌嗪

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2023)07-1252-06

## Isolation and identification of a new tetrahydro- $\beta$ -carboline diketopiperazine from a predominant endophytic fungus in ancient *Camellia taliensis*

CHENG Luyao<sup>1</sup>, CHEN Xiaoxue<sup>1</sup>, ZHANG Yingjun<sup>2</sup>, HUANG Yonglin<sup>3</sup>, ZHU Guolei<sup>1</sup>, LI Na<sup>2</sup>, ZHAO Ping<sup>1\*</sup>

( 1. Key Laboratory of State Forestry and Grassland Administration on Highly-Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources in Southwest China, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China; 3. Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, Guangxi, China )

收稿日期: 2022-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(32060107, 32060327); 云南省教育厅科学研究基金(2021Y215)。

第一作者: 程璐瑶(1999-), 硕士研究生, 研究方向为天然产物化学, (E-mail) 1579193972@qq.com。

\*通信作者: 赵平, 博士, 研究员, 研究方向为天然产物化学, (E-mail) hypzhao2022@163.com。

**Abstract:** To investigate the chemical constituents of *Diaporthe tectonigena*, a predominant endophytic fungus in the ancient tea tree of *Camellia taliensis*, the rice solid-state fermentation extract was isolated and purified by silica gel, Diaion HP20 and Sephadex LH-20 column chromatographies, and the chemical structures were elucidated by extensive HRMS,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , HSQC, HMBC and COSY spectroscopic analyses. The results were as follows: (1) Four compounds were isolated from the rice solid-state fermentation extract of *Diaporthe tectonigena*, including a new tetrahydro- $\beta$ -carboline diketopiperazine alkaloid named tectonicgenazine A (**1**). (2) Three known compounds, *trans*-cyclo-(D-tryptophanyl-L-tyrosyl) (**2**), 1*H*-indole-3-carboxylic acid-2,3-dihydroxypropyl ester (**3**) and *N*-hydroxyethyl-2-acetylpyrrole (**4**) were obtained and identified, and Compound **3** was isolated from nature for the first time.

**Key words:** *Camellia taliensis*, endophytic fungus, *Diaporthe*, solid-state fermentation, diketopiperazine

云南省野生茶树资源种类繁多,被世界公认为茶树的原产地和起源中心,其中大理茶(*Camellia taliensis*)主要分布于云南西部和西南部,是云南省野生茶树资源中分布最广、面积最大、适应性最强的一个茶树种群资源(侯宽昭,1998;段志芬等,2019;王新超等,2022;唐小艳等,2022)。作为栽培茶树的重要野生近缘植物,大理茶具有进化上原始、抗逆性强、含有特异生化成分等特性,是极为宝贵的茶树遗传资源,对于茶树品种的遗传改良等具有重要意义(杨盛美等,2020;李荣姣等,2020)。云南省凤庆县小湾镇香竹箐1号古树“锦秀茶祖”是优质的大理茶资源,被认为是世界上现存最古老、最粗大的栽培型古茶树(杨崇仁等,2021)。“锦秀茶祖”至今常年枝繁叶茂,提示其体内可能拥有较为完备的微生物系统,对增强其环境适应性发挥着重要作用。研究发现源自“锦秀茶祖”健康枝叶的内生真菌群落表现出较高的物种丰富度、多样性和均匀度,且大多数内生真菌普遍具有较强的植物病原真菌拮抗活性(陈肖学,2019;Chen et al., 2019;陈建英等,2020),同时也发现间座壳菌科(Diaporthaceae)间座壳属(*Diaporthe*)真菌 *D. tectonigena* 为“锦秀茶祖”枝条中的优势内生真菌之一(陈肖学,2019;Chen et al., 2019)。

已有研究表明,间座壳属真菌在世界范围内分布广泛(杨琴,2019;龙慧,2020),从该属真菌中已发现有聚酮类、生物碱类、萜类、葱醌类等结构新颖的次生代谢产物,它们具有显著的抗肿瘤、抗菌、抗高脂血症等生物活性(蔡佳等,2021;Nagarajan et al., 2021;Sun et al., 2021;Xu et al., 2021)。此外,该属真菌还可用于瑞香科(Thymelaeaceae)土沉香(*Aquilaria sinensis*)木材的菌纹形成(何海珊等,2019)。2017年,*Diaporthe tectonigena* 首次从泰国北部的柚木(*Tectona*

*grandis*)(Doilom et al., 2017)中分离得到,并鉴定为新种,随后高雅慧等(2017)、Zhao等(2022)先后从大豆(*Glycine max*)及云南产小叶茶(*Camellia sinensis* var. *sinensis*)中分离得到。目前为止,关于该内生真菌 *Diaporthe tectonigena* 的研究主要集中于种类鉴定,对其次生代谢产物的研究未见报道。本研究采用硅胶、大孔吸附树脂 Diaion HP20、葡聚糖凝胶 LH-20 等柱层析方法,结合 MS 和 NMR 波谱技术手段,对香竹箐1号古树大理茶“锦秀茶祖”健康枝条中优势内生真菌 *D. tectonigena* 大米固态发酵提取物中的次生代谢产物进行分离鉴定,以期为该菌株活性天然产物的进一步挖掘和开发利用提供参考依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

供试内生真菌菌株分离自云南省凤庆县小湾镇香竹箐1号古树大理茶健康无症状的幼嫩枝条,经形态鉴别和分子生物学鉴定为间座壳菌科间座壳属 *Diaporthe tectonigena*(Chen et al., 2019),冻存于实验室-80℃超低温冰箱中。

### 1.2 实验试剂和仪器

试剂:甲醇(天津市大茂化学试剂厂,中国)、氯仿(天津市富宇精细化工有限公司,中国)、乙酸乙酯(云南汕滇药业有限公司,中国),以上试剂均为化学纯;Diaion HP20(Mitsubishi Chemical Corporation);200~300目柱层析硅胶(青岛海洋化工有限公司,中国);Sephadex LH-20(GE Healthcare,美国)。仪器:Bruker DRX-400和Bruker DRX-500超导核磁共振仪(Bruker公司,德国);API QSTAR Pular-1质谱仪(Applied Biosystems,美国);Agilent G6230 TOF质谱仪

(Applied Agilent Technologies, 美国);超净工作台(苏净集团苏州安泰空气技术有限公司, 中国);HVE-50KB 高压蒸汽灭菌锅(华粤行仪器有限公司, 中国);PQX-308D 多段可编程人工气候箱(宁波东南仪器有限公司, 中国);CP224C 型电子天平[奥豪斯仪器(上海)有限公司, 中国];超纯水仪(Merck Millipore, 德国);电热恒温水浴锅(山西省水文医疗器械厂, 中国);N-1001 型 EYELA 旋转蒸发仪(日本东京理化器械有限公司, 日本)。

### 1.3 实验方法

将菌株 *Diaporthe tectonigena* 接到 PDA 培养基上进行活化,用灭菌后的打孔器切取菌饼接入 100 mL PDB 培养基置于摇床上,在 27 °C、140 r·min<sup>-1</sup> 条件下培养 7 d。吸取 5 mL 发酵液加至 250 mL 发酵瓶中,每瓶大米固体培养基(大米 30 g, 蒸馏水 45 mL)合计 16 kg 于 27 °C 条件下静止培养 40 d。将已发酵的大米发酵物转移至适当容器中,用适量乙酸乙酯浸泡并超声辅助提取 5 次,合并滤液,浓缩得到乙酸乙酯提取物(297.82 g);滤渣用适量甲醇浸提 3 次,合并滤液浓缩得到甲醇提取物(2 029.14 g)。

乙酸乙酯部分经硅胶柱层析(63 cm×9.5 cm),用石油醚:乙酸乙酯(80:1→1:1)、氯仿:甲醇(80:1→0:1)进行梯度洗脱,经 TLC 检测合并相同组分,得到 Fr. 1~Fr. 16。Fr. 15(19.87 g)经 Sephadex LH-20 柱(50 cm×8 cm)层析,以 100% 甲醇作为洗脱剂进行洗脱,合并后得到 3 个组分(Fr. 15-1~Fr. 15-3)。Fr. 15-2(15.25 g)经硅胶柱(50 cm×4.8 cm)层析,用氯仿:甲醇:水(60:1:0→8:2:0.2)进行洗脱,合并得到 8 个组分(Fr. 15-2-1~Fr. 15-2-8)。Fr. 15-2-2(2.28 g)经 Sephadex LH-20 柱(45 cm×4 cm)层析,用 100% 甲醇洗脱,得到化合物 **1**(9.0 mg)。组分 Fr. 15-2-4(6.90 g)经 Sephadex LH-20 柱(55 cm×4 cm)层析,用 100% 甲醇洗脱,得到化合物 **2**(11.0 mg)和 **3**(13.0 mg)。

甲醇部分经 Diaion HP20 柱(60 cm×7.5 cm)层析,水洗除杂后依次用 40%、60%、80%、100% 甲醇进行洗脱,合并得到 4 个组分(Fr. 1~Fr. 4)。Fr. 1 经 Sephadex LH-20 柱层析,用 100% 甲醇洗脱,得到 3 个组分(Fr. 1-1~Fr. 1-3)。其中 Fr. 1-2(9.39 g)经硅胶柱(50 cm×4 cm)层析,用氯仿:甲醇(30:1, 20:1)和 100% 甲醇梯度洗脱,得到化合物 **4**(5.0 mg)。

## 2 结果与分析

从内生真菌 *Diaporthe tectonigena* 大米固态发酵提取物中分离得到 4 个化合物,经 1D-NMR、2D-NMR 和 HRMS 分析,化合物 **1** 鉴定为新的四氢-β-吡啶二酮哌嗪,3 个已知化合物分别鉴定为 *trans*-cyclo-(D-tryptophanyl-L-tyrosyl) (**2**) (Ivanova et al., 2013)、1*H*-吲哚-3-羧酸-2, 3-二羟基丙酯(1*H*-indole-3-carboxylic acid-2, 3-dihydroxypropyl ester) (**3**) (Suvorov & Golubev, 1967) 和 *N*-羟乙基-2-乙酰基吡咯(*N*-hydroxyethyl-2-acetylpyrrole) (**4**) (Zou et al., 2013)。

化合物 **1** 为无定形白色粉末,ESI<sup>+</sup>-MS 质谱显示其准分子离子峰  $m/z$  382 [M+Na]<sup>+</sup>, HR-ESI<sup>+</sup>-MS 质谱显示准分子离子峰  $m/z$  382.152 7 [M+Na]<sup>+</sup>(calcd, 382.152 6)。经<sup>13</sup>C-NMR 和 DEPT 分析,化合物 **1** 中 22 个碳信号,其中包括 1 个伯碳(CH<sub>3</sub>)、2 个仲碳(CH<sub>2</sub>)、12 个叔碳(CH)、7 个季碳(C),推测化合物 **1** 的分子量为 359,分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>,不饱和度为 14。

<sup>1</sup>H-NMR 谱显示,化合物 **1** 含有 1 个 1,2-二取代苯[ $\delta$ : 7.16(1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-12), 6.95(1H, t,  $J$  = 7.0 Hz, H-13), 7.08(1H, m, H-14), 7.25(1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-15)] 和 1 个 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 偶合系统的单取代苯质子信号[ $\delta$ : 7.08(5H, m, H-18, 19, 20, 21, 22)], 3 个次甲基质子信号[ $\delta$ : 5.74(1H, dd,  $J$  = 7.0, 3.8 Hz, H-3), 4.45(1H, t,  $J$  = 3.8 Hz, H-6), 4.11(1H, dd,  $J$  = 11.8, 4.1 Hz, H-9)], 2 个亚甲基质子信号[ $\delta$ : 2.70(2H, dd,  $J$  = 14.8, 4.2 Hz, H-10), 2.97(2H, dd,  $J$  = 13.9, 4.9 Hz, H-16)], 1 个与叔碳相连的甲基质子信号[ $\delta$ : 1.48(3H, d,  $J$  = 6.9 Hz, H-1') ]。<sup>13</sup>C-NMR 谱除显示除两组苯环碳信号外,还显示有 2 个羰基季碳[ $\delta$ : 164.5(C-5), 167.9(C-8)], 2 个双键季碳[ $\delta$ : 132.5(C-2), 105.2(C-11)], 3 个叔碳[ $\delta$ : 45.8(C-3), 56.1(C-6), 52.2(C-9)], 2 个仲碳[ $\delta$ : 25.9(C-10), 39.6(C-16)] 和 1 个甲基碳信号  $\delta_c$  17.5(C-1')。通过 HSQC 和 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱分析,将化合物 **1** 的质子信号与碳信号进行一一归属(表 1),进一步确定了结构中含有 1 个 1,2-二取代苯环和 1 个单取代苯环,并观察到  $\delta_H$  4.11/ $\delta_C$  52.2(CH-9) 与  $\delta_H$  2.70/ $\delta_C$  25.9(CH<sub>2</sub>-10) 相连,  $\delta_H$  4.45/ $\delta_C$  56.1

表 1 化合物 1 的  $^1\text{H}$  (800 MHz) - 和  $^{13}\text{C}$  (200 MHz) - NMR 波谱数据 (CD<sub>3</sub>OD)Table 1  $^1\text{H}$  (800 MHz) - and  $^{13}\text{C}$  (200 MHz) - NMR spectroscopic data for Compound 1 (CD<sub>3</sub>OD)

编号 No.	C 化学位移 $\delta_c$	H 化学位移(耦合常数) $\delta_H$ (J in Hz)	编号 No.	C 化学位移 $\delta_c$	H 化学位移(耦合常数) $\delta_H$ (J in Hz)
2	132.5 (C)		14	121.1 (CH)	7.08 m
3	45.8 (CH)	5.74 dd (7.0, 3.8)	15	110.4 (CH)	7.25 d (8.1)
5	164.5 (C)		15a	136.4 (C)	
6	56.1 (CH)	4.45 t (3.8)	16	39.6 (CH <sub>2</sub> )	2.97 dd (13.9, 4.9)
8	167.9 (C)		17	134.9 (C)	
9	52.2 (CH)	4.11 dd (11.8, 4.1)	18	130.0 (CH)	7.08 m
10	25.9 (CH <sub>2</sub> )	2.7 dd (14.8, 4.2)	19	128.1 (CH)	7.08 m
11	105.2 (C)		20	126.9 (CH)	7.08 m
11a	126.0 (C)		21	128.1 (CH)	7.08 m
12	117.1 (CH)	7.16 d (7.8)	22	130.0 (CH)	7.08 m
13	118.5 (CH)	6.95 t (7.0)	1'	17.5 (CH <sub>3</sub> )	1.48 d (6.9)

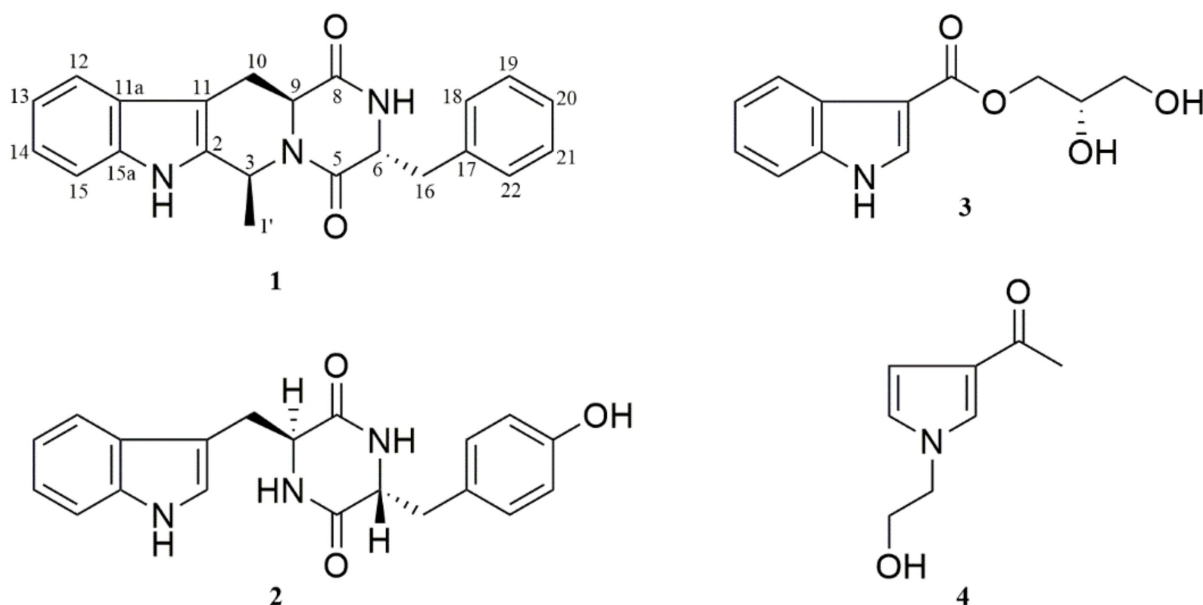


图 1 化合物 1-4 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-4

(CH-6)与  $\delta_H$  2.97/ $\delta_C$  39.6(CH<sub>2</sub>-16)相连,  $\delta_H$  5.74/ $\delta_C$  45.8 (CH-3)与  $\delta_H$  1.48/ $\delta_C$  17.5 (CH<sub>3</sub>-1')相连(图 2),推测化合物 1 含有二酮哌嗪结构。

化合物 1 的 HMBC 谱显示  $\delta_H$  1.48(H-1')与  $\delta_C$  132.5(C-2),  $\delta_H$  5.74 (H-3)与  $\delta_C$  132.5 (C-2)、 $\delta_C$  164.5(C-5)、 $\delta_C$  52.2(C-9)和  $\delta_C$  105.2 (C-11)之间的相关,  $\delta_H$  4.45 (H-6)与  $\delta_C$  164.5 (C-5)、 $\delta_C$  167.9 (C-8)之间的相关,  $\delta_H$  4.11(H-9)与  $\delta_C$  45.8(C-3)、 $\delta_C$  164.5(C-5)、 $\delta_C$  167.9(C-8)和  $\delta_C$  105.2(C-11)之间的相关,  $\delta_H$  2.70 (H-10)与  $\delta_C$  132.5 (C-2)、 $\delta_C$

105.2(C-11)和  $\delta_C$  126.0 (C-11a)之间的相关(图 2),进一步证明化合物 1 具有四氢- $\beta$ -咔啉二酮哌嗪类的结构单元。  $\delta_H$  2.97(H-16)与  $\delta_C$  56.1(C-6)、 $\delta_C$  134.9 (C-17)、 $\delta_C$  130.0 (C-18, C-22)之间的 HMBC 相关,表明单取代苯通过 16 位的亚甲基与二酮哌嗪骨架的 C-6 位相连。ROESY 谱进一步显示  $\delta_H$  5.74 (H-3)/ $\delta_H$  4.11(H-9)/ $\delta_H$  2.97 (H-16)、 $\delta$  1.48(CH<sub>3</sub>-1')/ $\delta_H$  4.45(H-6)之间的 NOE 相关(图 2),表明 H-3、H-9 和 H-16 处于二酮哌嗪环的同一侧,而 CH<sub>3</sub>-1'和 H-6 位于该环的另一侧,由此表明



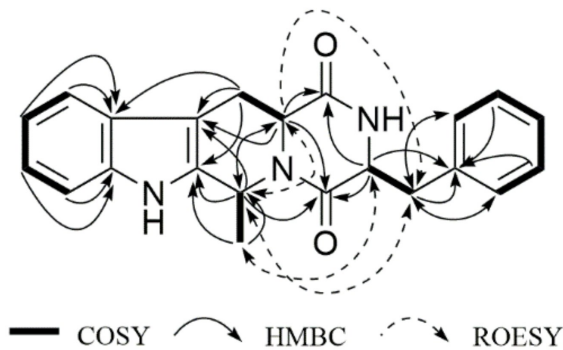


图 2 化合物 1 主要的 HMBC、<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 和 ROESY 相关

Fig. 2 Main HMBC, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY and ROESY correlations in Compound 1

H-3、H-6 和 H-9 的相对构型分别为 3 $\alpha$ 、6 $\beta$  和 9 $\alpha$ 。经 SciFinder 数据库检索,确定化合物 1 为新化合物,命名为 tectonicgenazine A,其化学结构如图 1 所示。

### 3 讨论与结论

本研究从香竹箐 1 号古树大理茶“锦秀茶祖”健康枝条中优势内生真菌 *Diaporthe tectonigena* 的大米固态发酵提取物中分离鉴定出 1 个新四氢- $\beta$ -咪啉二酮哌嗪类生物碱 tectonicgenazine A (1) 和 *trans*-cyclo-(D-tryptophanyl-L-tyrosyl) (2)、1*H*-咪啉-3-羧酸-2,3-二羟基丙酯 (3)、*N*-羟乙基-2-乙酰基吡咯 (4) 3 个已知化合物,4 个化合物均为首次从该菌株中分离得到,为该菌株活性天然产物的进一步挖掘和开发利用提供了参考。化合物 2 于 2013 年首次从玫瑰小双孢菌青铜亚种 (*Microbispora rosea* subsp. *aerata*) 中分离所得 (Ivanova et al., 2013), 随后,刘震等 (2018) 从萝藦科 (Asclepiadaceae) 娃儿藤属 (*Tylophora*) 植物娃儿藤 (*T. floribunda*) 内生真菌 *Diaporthe* sp. 的乙酸乙酯提取物中亦分离得到。化合物 3 为首次从自然界中分离所得,是 1 个新的天然产物,早在 1967 年其作为合成咪啉甘油酯类化合物的中间体曾被报道过 (Suvorov & Golubev, 1967)。化合物 4 于 2013 年首次从大戟科 (Euphorbiaceae) 守宫木属 (*Sauropus*) 植物龙脷叶 (*S. spatulifolius*) 中分离得到 (Zou et al., 2013), 此前其在一些海洋吡咯的合

成中作为中间体曾被报道 (Jefford et al., 1994)。四氢- $\beta$ -咪啉二酮哌嗪类化合物作为特殊咪啉生物碱广泛存在于自然界中,具有抗肿瘤、抗菌等多种生物活性,并且  $\beta$ -咪啉类生物碱由于其具有数量多、结构相对简单的特点,已然成为咪啉类生物碱中研究最为深入的一类,二酮哌嗪结构则在药物化学中作为重要的药效基团而受到广泛关注 (马养民等, 2012; 罗俊, 2017; 贾斌等, 2018; 丁娜, 2021)。而新化合物 tectonicgenazine A (1) 是否也具有类似的生物活性还有待进一步证实,且 *Diaporthe tectonigena* 菌株中其他未知的二酮哌嗪类似物值得进一步深入挖掘。

### 参考文献:

- CAI J, ZHOU WY, XU GM, et al., 2021. Research progress on natural products of fungi of *Diaporthe* sp. [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 46(7): 1717-1726. [蔡佳, 周雯颖, 许光明, 等, 2021. 间座壳属 *Diaporthe* sp. 真菌的天然产物研究进展 [J]. *中国中药杂志*, 46(7): 1717-1726.]
- CHEN JY, CHEN XX, LUO XL, et al., 2020. The phytopathogenic antagonistic activity of endophytic fungi from Xiangzhuqing ancient cultivated tea [J]. *J Yunnan Agric Univ (Nat Sci Ed)*, 35(3): 422-429. [陈建英, 陈肖学, 罗旭璐, 等, 2020. 香竹箐栽培古茶树内生真菌对植物病原真菌的拮抗活性 [J]. *云南农业大学学报(自然科学版)*, 35(3): 422-429.]
- CHEN XX, 2019. Screening of endophytic antagonistic fungi of Xiangzhuqing No. 1 ancient tea tree and secondary metabolites of the dominant fungus [D]. Kunming: Southwest Forestry University [陈肖学, 2019. 香竹箐 1 号古茶树内生拮抗真菌筛选及优势菌代谢产物研究 [D]. 昆明: 西南林业大学.]
- CHEN XX, LUO XL, FAN MM, et al., 2019. Endophytic fungi from the branches of *Camellia taliensis* (W. W. Smith) Melchior, a widely distributed wild tea plant [J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 35(7): 113.
- DING N, 2021. Synthesis of tetrahydro- $\beta$ -carboline via metal-free intramolecular cyclization of allenamides and propargyltryptamine [D]. Chongqing: Southwest University for Nationalities. [丁娜, 2021. 非金属诱导联烯胺及炔丙基色胺的分子内环化合成四氢- $\beta$ -咪啉衍生物的研究 [D]. 重庆: 西南民族大学.]
- DOILOM M, DISSANAYAKE AJ, WANASINGHE DN, et al., 2017. Microfungi on *Tectona grandis* (teak) in Northern Thailand [J]. *Fungal Divers*, 8(1): 107-182.
- DUAN ZF, YANG SM, TANG YC, et al., 2019. Genetic diversity analysis of *Camellia taliensis* from Yunnan Province [J]. *J Shanxi Agric Sci*, 47(12): 2068-2072. [段志芬, 杨盛美, 唐一春, 等, 2019. 云南大理茶遗传多样性分析 [J]. *山西农业科学*, 47(12): 2068-2072.]

- GAO YH, LIU F, DUAN WJ, et al., 2017. *Diaporthe* is paraphyletic [J]. *Ima Fungus*, 8(1): 153-187.
- HE HS, GAN CT, HAO JQ, et al., 2019. Study on conditions of cultivation of spalted wood on *Aquilaria sinensis* by 2 species of *Diaporthe* spp. [J]. *J SW For Univ (Nat Sci Ed)*, 39(6): 184-188. [何海珊, 甘昌涛, 郝嘉奇, 等, 2019. 2 株间座壳属真菌培育白木香菌纹木的条件筛选实验 [J]. *西南林业大学学报(自然科学版)*, 39(6): 184-188.]
- HOU KZ, 1998. Chinese dictionary of seed plant families and genera [M]. Beijing: Science Press: 509-510. [侯宽昭, 1998. 中国种子植物科属词典 [M]. 北京: 科学出版社: 509-510.]
- IVANOVA V, LAATSCH H, KOLAROVA M, et al., 2013. Structure elucidation of a new natural diketopiperazine from a *Microbispora aerata* strain isolated from Livingston Island, Antarctica [J]. *Nat Prod Res*, 27(2): 164-170.
- JEFFORD CW, SIENKIEWICZ K, THORNTON SR, 1994. A concise synthesis of two pyrroles of marine origin [J]. *Tetrahedron Lett*, 35(34): 6271-6274.
- JIA B, MA YM, CHEN Z, et al., 2018. Studies on structure and biological activity of indole diketopiperazine alkaloids [J]. *Prog Chem*, 30(8): 1067-1081. [贾斌, 马养民, 陈镡, 等, 2018. 天然产物吲哚二酮哌嗪生物碱的结构及生物活性 [J]. *化学进展*, 30(8): 1067-1081.]
- LI RJ, KUANG XP, LIU DL, et al., 2020. A review of *Camellia taliensis* [J]. *Food Ind*, 41(7): 189-193. [李荣姣, 况秀平, 刘冬丽, 等, 2020. 大理茶的研究进展 [J]. *食品工业*, 41(7): 189-193.]
- LIU Z, ZHAO JY, LI Y, et al., 2018. Investigations on secondary metabolites of endophyte *Diaporthe* sp. hosted in *Tylophora ovata* [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 43(14): 2944-2949. [刘震, 赵静怡, 李勇, 等, 2018. 娃儿藤内生真菌 *Diaporthe* sp. 次生代谢产物研究 [J]. *中国中药杂志*, 43(14): 2944-2949.]
- LONG H, 2020. The phylogenetic study of *Diaporthe* in southwest China [D]. Guiyang: Guizhou University. [龙慧, 2020. 西南地区间座壳属真菌 (*Diaporthe*) 的系统学研究 [D]. 贵阳: 贵州大学.]
- LUO J, 2017. Study on synthesis is and bioactivity of tetrahydro- $\beta$ -carbolines [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology. [罗俊, 2017. 四氢- $\beta$ -咔啉生物碱衍生物的合成与活性研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学.]
- MA YM, LI YC, YAN QR, et al., 2012. A new synthesis method of tetrahydro- $\beta$ -carboline diketopiperazine [J]. *Chem World*, 53(3): 165-168. [马养民, 李延超, 闫倩茹, 等, 2012. 一种合成四氢- $\beta$ -咔啉二酮哌嗪化合物的新方法 [J]. *化学世界*, 53(3): 165-168.]
- NAGARAJAN K, TONG WY, LEONG CR, et al., 2021. Potential of endophytic *Diaporthe* sp. as a new source of bioactive compounds [J]. *J Microbiol Biotechnol*, 31(4): 493-500.
- SUN XM, LI YY, DUAN ZF, et al., 2019. National tea tree resource garden research results are plentiful [J]. *Yunnan Agric Sci Technol*, (3): 24-26. [孙雪梅, 李友勇, 段志芬, 等, 2019. 国家大叶茶树资源圃研究成果丰硕 [J]. *云南农业科技*, (3): 24-26.]
- SUN WX, HUANG ST, XIA JW, et al., 2021. Morphological and molecular identification of *Diaporthe* species in south-western China, with description of eight new species [J]. *MycoKeys*, 77: 65-95.
- SUVOROV NN, GOLUBEV VE, 1967. Derivatives of indole XXXVII. synthesis of glycerides of indolyl-3-alkanoic acid and *O*-indolyl-3-alkylglycerins [J]. *Khim-Farm Zh*, 1(8): 13-18.
- TANG XY, WU XX, GONG YM, et al., 2022. Study on the conservation status of ancient tea tree resources in Yunnan [J]. *Tea Fujian*, 44(3): 275-277. [唐小艳, 吴兴兴, 龚雨茂, 等, 2022. 云南古茶树资源保护现状研究 [J]. *福建茶叶*, 44(3): 275-277.]
- WANG XC, WANG L, HAO XY, et al., 2022. Retrospect and prospect of the development and innovation of tea plant genetics and breeding in China [J]. *J Huazhong Agric Univ*, 41(5): 1-8. [王新超, 王璐, 郝心愿, 等, 2022. 中国茶树遗传育种发展、创新之回顾与展望 [J]. *华中农业大学学报*, 41(5): 1-8.]
- XU TC, LU YH, WANG JF, et al., 2021. Bioactive secondary metabolites of the genus *Diaporthe* and anamorph *Phomopsis* from terrestrial and marine habitats and endophytes; 2010-2019 [J]. *Microorganisms*, 9(2): 217.
- YANG SM, JIANG HB, DUAN ZF, et al., 2020. Biochemical components of wild tea germplasm resources (*Camellia taliensis*) in Yunnan: Diversity analysis [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 36(35): 48-54. [杨盛美, 蒋会兵, 段志芬, 等, 2020. 云南野生大理茶种质资源生化成分多样性分析 [J]. *中国农学通报*, 36(35): 48-54.]
- YANG CR, CHEN KK, ZHANG YJ, 2021. The natural history and culture of Fengqing Jinxiuchazu [J]. *Tea Fujian*, 43(10): 21-23. [杨崇仁, 陈可可, 张颖君, 2021. 凤庆锦秀茶祖的自然历史与文化 [J]. *福建茶叶*, 43(10): 21-23.]
- YANG Q, 2019. Taxonomy and phylogeny of *Diaporthe* in China [D]. Beijing: Beijing Forestry University. [杨琴, 2019. 中国间座壳属的分类和系统学研究 [D]. 北京: 北京林业大学.]
- ZHANG L, HOU R, LUO NX, et al., 2021. Identification of endophytic fungal diversity and antifungal activity in the young fruit of *Vaccinium ashei* [J]. *J SW For Univ (Nat Sci Ed)*, 41(1): 62-69. [张林, 侯瑞, 罗妮星, 等, 2021. 兔眼蓝莓幼果内生真菌多样性及其抑菌活性鉴定 [J]. *西南林业大学学报(自然科学版)*, 41(1): 62-69.]
- ZHAO XL, LI KN, ZHENG SJ, et al., 2022. *Diaporthe* diversity and pathogenicity revealed from a broad survey of soybean stem blight in China [J]. *Plant Dis*. DOI: 10.1094/PDIS-12-21-2785-RE.
- ZOU YS, FOUBERT K, TUENTER E, et al., 2013. Antiplasmodial and cytotoxic activities of *Striga asiatica* and *Sauropus spatulifolius* extracts, and their isolated constituents [J]. *Phytochem Lett*, 6(1): 53-58.