

蜂房化学成分研究

何江波^{1,2}, 刘光明², 程永现^{1*}

1. 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, 云南 昆明 650204

2. 大理学院, 云南 大理 671003

摘要: 目的 研究蜂房 *Vespae Nidus* 的化学成分。方法 采用硅胶、葡聚糖凝胶和反相硅胶等色谱方法分离化合物, 并通过波谱数据和理化性质鉴定化合物结构。结果 从蜂房的 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为茴香醛 (1)、2, 4-二羟基-3, 6-二甲基苯甲酸甲酯 (2)、1, 4-二羟基-2-甲氧基苯 (3)、2-(4-甲氧基苯)乙酸 (4)、甘油 (5)、酪醇 (6)、3, 5-dihydroxy-1, 7-bis (4-hydroxyphenyl) heptane (7)、vomifoliol (8)、clemaphenol A (9)、*N*-benzoyl- *L*-phenylalaninol (10)、asperglaucide (11)、(2*R*, 3*S*)-2-(3', 4'-dihydroxyphenyl)-3-acetylamino-7-hydroxyethyl-1, 4-benzodioxane (12)、乌苏酸 (13)、β-谷甾醇 (14)、thymidine (15)、neoechinulin A (16)。结论 化合物 1~13 和 16 均为首次从蜂房中分离得到, 并首次对化合物 12 的核磁数据进行归属。

关键词: 蜂房; 茴香醛; 2, 4-二羟基-3, 6-二甲基苯甲酸甲酯; 1, 4-二羟基-2-甲氧基苯; 酪醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)10-1905-04

Chemical constituents from *Vespae Nidus*

HE Jiang-bo^{1,2}, LIU Guang-ming², CHENG Yong-xian¹

1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China

2. Dali College, Dali 671003, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Vespae Nidus*. **Methods** The compounds were isolated by various chromatographic techniques and the structures were elucidated on the basis of spectral analysis. **Results** Sixteen compounds were isolated from 95% ethanol extract of *Vespae Nidus* by silica gel, Sephadex LH-20, and RP-18 column chromatography. They were identified as anisaldehyde (1), 2, 4-dihydroxy-3, 6-dimethylbenzoate (2), 1, 4-dihydroxy-2-methoxy benzene (3), 2-(4-methoxyphenyl) acetic acid (4), glycerol (5), tyrosol (6), 3, 5-dihydroxy-1, 7-bis (4-hydroxyphenyl) heptane (7), vomifoliol (8), clemaphenol A (9), *N*-benzoyl-*L*-phenylalaninol (10), asperglaucide (11), (2*R*, 3*S*)-2-(3', 4'-dihydroxyphenyl)-3-acetylamino-7-hydroxyethyl-1, 4-benzodioxane (12), ursolic acid (13), β-sitosterol (14), thymidine (15), and neoechinulin A (16). **Conclusion** Compounds 1–13 and 16 are isolated from *Vespae Nidus* for the first time.

Key words: *Vespae Nidus*; anisaldehyde; 2, 4-dihydroxy-3, 6-dimethylbenzoate; 1, 4-dihydroxy-2-methoxy benzene; tyrosol

蜂房为胡蜂科昆虫果马蜂 *Ploistes olivaceous* (DeGeer)、日本长脚胡蜂 *P. japonicus* Saussure 或异腹胡蜂 *P. varia* Fabricius 的巢, 又名露蜂房^[1], 为常用中药, 临床上用于治疗疮疡肿毒、乳痈、瘰癧、顽癣瘙痒、癌肿、风湿痹痛、牙痛、风疹瘙痒等病症。化学研究表明, 大黄蜂巢含挥发油(露蜂房油)、蜂胶、蜂蜡、树脂、蛋白质、铁、钙等^[2]。药理实

验证明露蜂房提取物对炎症、慢性疼痛有效, 有促进凝血、降压、扩张血管和强心功能; 蜂房油则可驱蛔虫、绦虫。此外, 蜂房提取物还具有抗癌、抗菌和降温效果。蜂房的水提取物能明显抑制豆油诱发的小鼠耳急性渗出炎症, 此种作用在切除实验动物两侧肾上腺后仍然出现。蜂房石油醚萃取物对醋酸型、应激型胃溃疡有明显抑制作用, 对幽门结扎

收稿日期: 2010-12-18

基金项目: 云南省科技强省中德国际合作项目 (2009AC011); 国家科技部“十一五”重大新药创制项目 (2008ZX09401-004); 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目 (2007PY01-48)

作者简介: 何江波 (1984—), 男, 四川绵阳人, 硕士, 研究方向为天然药物化学。

*通讯作者 程永现 Tel: (0871)5223048 E-mail: yxcheng@mail.kib.ac.cn

型溃疡有一定作用^[3]。但目前对蜂房的化学成分了解还很少,本实验在深入研究过程中得到了16个化合物,分别鉴定为茴香醛(anisaldehyde, **1**)、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯(2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate, **2**)、1,4-二羟基-2-甲氧基苯(1,4-dihydroxy-2-methoxy benzene, **3**)、2-(4-甲氧基苯)乙酸[2-(4-methoxyphenyl) acetic acid, **4**]、甘油(glycerol, **5**)、酪醇(tyrosol, **6**)、3,5-二羟基-1,7-bis(4-hydroxyphenyl) heptane (**7**)、vomifoliol (**8**)、clemaphenol A (**9**)、*N*-benzoyl-*L*-phenylalaninol (**10**)、asperglaucide (**11**)、(2*R*,3*S*)-2-(3',4'-dihydroxyphenyl)-3-acetylamino-7-hydroxyethyl-1,4-benzodioxane (**12**)、乌苏酸(ursolic acid, **13**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **14**)、thymidine (**15**)和 neoechinulin A (**16**)。

1 仪器与试剂

JASCO—20C 型数字式旋光仪(日本), VG AUTO Spec—3000(英国 VG 公司)及 Finnigan MAT 90 质谱仪(德国 Finnigan 公司), Bruker AM—400 及 DRX—500 MHz 核磁共振仪(TMS 作为内标), 200~300 目柱色谱用硅胶、硅胶 H 和 GF₂₅₄ 薄层色谱用硅胶(青岛海洋化工厂), 25~100 μ m Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司), 40~63 μ m RP-18 (日本 Daiso), MCI gel CHP 20P (日本三菱公司产品)。石油醚、氯仿、丙酮、醋酸乙酯、甲醇等有机溶剂均为工业纯经重蒸后使用。

蜂房,2008年8月收集于云南德钦县,由云南省药材公司孙宏彦先生鉴定为果马蜂 *Ploistes olivaceous* (DeGeer)的巢。标本(CHYX-0571)存放于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。

2 提取与分离

蜂房(20 kg)干燥、粉碎后经95%乙醇冷浸提取,提取液减压浓缩成浸膏,加水混悬后依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取,减压浓缩得各部分提取物,石油醚部分330 g、醋酸乙酯部分150 g、正丁醇部分480 g。

醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱(硅胶 200~300 目,2 000 g),以氯仿-甲醇(100:1→50:50)梯度洗脱,得到4个部分 Fr. 1~4。经过 MCI gel CHP 20P 脱色素和除杂质处理后,再分别经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 和 RP-18 柱色谱后由 Fr. 1 (10.2 g)得到化合物 **1** (22 mg)、**2** (16 mg)、**3** (10 mg)、**4** (36 mg)、**13** (70 mg)、**16** (17 mg);由 Fr. 2

(16.7 g)得到化合物 **9** (42 mg)、**10** (20 mg)、**11** (9 mg)、**14** (15 mg);由 Fr. 3 (8.6 g)得到化合物 **6** (18 mg)、**7** (44 mg)、**12** (48 mg);由 Fr. 4 (6.1 g)得到化合物 **5** (250 mg)、**8** (23 mg)、**15** (1.5 g)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 135 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.84 (1H, s, -CHO), 7.78 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 7.00 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5), 3.91 (3H, s, -OMe), 鉴定为茴香醛。

化合物 **2**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 195 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.06 (1H, s, OH-2), 6.20 (1H, s, H-5), 5.29 (1H, s, OH-4), 3.92 (3H, s, $COOCH_3$), 2.45 (3H, s, CH_3 -6), 2.10 (3H, s, CH_3 -3); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 173.1 (C=O), 163.5 (C-4), 158.5 (C-2), 140.6 (C-6), 111.0 (C-5), 108.9 (C-3), 105.6 (C-1), 52.3 (OCH₃), 24.1 (CH_3 -6), 8.1 (CH_3 -3)。以上数据与文献基本一致^[4], 因此确定化合物 **2** 为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯。

化合物 **3**: 黄色粉末, $C_7H_8O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.50 (1H, s, H-3), 3.81 (3H, s)。以上数据与文献基本一致^[5], 因此确定化合物 **3** 为 1,4-二羟基-2-甲氧基苯。

化合物 **4**: 橘黄色油状物, ESI-MS m/z : 165 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.55 (2H, s, H-7), 3.69 (3H, s, OMe), 6.74 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 7.08 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5)。以上数据与文献基本一致^[6], 因此确定化合物 **4** 为 2-(4-甲氧基苯)乙酸。

化合物 **5**: 无色油状物, $C_3H_8O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.60 (1H, m, H-2), 3.57 (2H, dd, $J = 11.5, 4.8$ Hz, H-1), 3.49 (2H, dd, $J = 11.5, 6.0$ Hz, H-3); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 73.8 (C-2), 64.4 (C-1, 3)。故鉴定化合物 **5** 为甘油。

化合物 **6**: 白色结晶, $C_8H_{10}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.00 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-2, 6), 6.69 (2H, d, $J = 8.3$ Hz, H-3, 5), 3.66 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-8), 2.69 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-7); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 166.7 (C-4), 131.0 (C-2, 6), 116.2 (C-3, 5), 64.6 (C-8), 39.4 (C-7)。以上数据与文献基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为酪醇。

化合物 **7**: 无色油状物, $[\alpha]_D^{17} -5.03$ (c 5.5°, MeOH), $C_{19}H_{24}O_4$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.99 (4H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6', 2'', 6''), 6.67 (4H, d,

$J = 8.4$ Hz, H-3', 5', 3'', 5''), 3.73 (2H, m, H-3, 5), 2.63~2.52 (4H, m, H-1, 7), 1.71~1.65 (4H, m, H-2, 6), 1.60 (2H, dd, $J = 6.5, 5.8$ Hz, H-4); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 31.8 (C-1), 40.9 (C-2), 68.7 (C-3), 44.8 (C-4), 68.7 (C-5), 40.9 (C-6), 31.8 (C-7), 134.4 (C-1'), 130.3 (C-2'), 116.1 (C-3'), 156.3 (C-4'), 116.1 (C-5'), 130.3 (C-6'), 134.4 (C-1''), 130.3 (C-2''), 116.1 (C-3''), 156.3 (C-4''), 116.1 (C-5''), 130.3 (C-6'')。以上数据与文献基本一致^[8], 确定化合物 **7** 为 3, 5-dihydroxy-1, 7-bis (4-hydroxyphenyl) heptane。

化合物 **8**: 无定形粉末, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 223 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 5.87 (1H, br s, H-2), 5.79 (1H, m, H-2'), 5.78 (1H, m, H-1'), 4.43 (1H, m, H-3'), 2.47 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-6 α), 2.14 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-6 β), 1.89 (3H, s, CH_3 -3), 1.23 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-4'), 1.03 (3H, s, CH_3 -5 α), 1.00 (3H, s, CH_3 -5 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 201.2 (C-1), 167.5 (C-3), 136.9 (C-2'), 130.0 (C-1'), 127.1 (C-2), 79.9 (C-4), 68.7 (C-3'), 50.7 (C-6), 42.5 (C-5), 24.5 (C-4'), 23.8 (Me-5 β), 23.4 (Me-5 α), 19.6 (Me-3)。以上数据与文献基本一致^[9], 因此鉴定化合物 **8** 为 vomifoliol。

化合物 **9**: 白色油状物, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.13 (2H, m, H-1, 5), 4.76 (2H, d, $J = 3.9$ Hz, H-2, 6), 3.89~4.27 (4H, m, H-4, 8), 3.92 (6H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 5.69 (2H, br s, $2 \times \text{OH}$), 6.92 (2H, br s, H-2', 2''), 6.91 (2H, d, H-5', 5''), 6.85 (2H, dd, $J = 8.4, 1.75$ Hz, H-6', 6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 146.6 (C-4', 4''), 145.2 (C-3', 3''), 132.8 (C-1', 1''), 118.9 (C-6', 6''), 114.2 (C-5', 5''), 108.5 (C-2', 2''), 85.8 (C-2, 6), 71.6 (C-4, 8), 55.9 (OCH_3), 54.1 (C-1, 5)。以上数据与文献基本一致^[10], 因此确定化合物 **9** 为 clemaphenol A。

化合物 **10**: 白色固体, ESI-MS m/z : 254 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 2.95 (1H, dd, $J = 13.7, 8.2$ Hz, H-3a), 3.03 (1H, dd, $J = 13.7, 6.5$ Hz, H-3b), 3.65 (2H, d, $J = 4.3$ Hz, H-1), 4.07 (1H, br s, -NH), 4.33 (1H, m, H-2), 7.15 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4''), 7.26 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3'', 5''), 7.31 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2'', 6''), 7.40 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3', 5'), 7.48 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4'), 7.82 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3COCD_3) δ : 37.6 (C-3), 54.5 (C-2), 64.0 (C-1), 126.8 (C-2', 6'), 128.0 (C-2'', 6''), 129.0 (C-3'', 5''), 130.1 (C-3', 5'),

131.8 (C-4', 4''), 136.0 (C-1''), 140.1 (C-1'), 167.3 (C=O)。以上数据与文献基本一致^[11], 因此鉴定化合物 **10** 为 *N*-benzoyl-*L*-phenylalaninol。

化合物 **11**: 无色针晶 (CH_3COCH_3)。 ESI-MS m/z : 443 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.01 (3H, s, COCH_3), 2.75 (2H, m, H-3), 3.16 (2H, m, H-3'), 3.86 (2H, m, H-1), 4.35 (1H, m, H-2), 4.75 (1H, m, H-2'), 5.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, -NH), 6.72 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, -NH), 7.00~8.00 (15H, m, Ar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 64.6 (C-1), 49.4 (C-2), 37.4 (C-3), 136.6 (C-4), 129.1 (C-5), 128.6 (C-6), 127.1 (C-7), 128.6 (C-8), 129.1 (C-9), 170.2 (C-1'), 54.9 (C-2'), 38.4 (C-3'), 136.6 (C-4'), 129.3 (C-5'), 128.8 (C-6'), 126.7 (C-7'), 128.8 (C-8'), 129.3 (C-9'), 167.1 (C-1''), 133.8 (C-2''), 127.0 (C-3''), 128.6 (C-4''), 131.9 (C-5''), 128.6 (C-6''), 127.0 (C-7''), 170.8 (C=O), 20.7 (CH_3)。以上数据与文献基本一致^[12], 因此确定化合物 **11** 为 asperglaucide。

化合物 **12**: 白色固体, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.67 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-2), 5.65 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-3), 6.74~6.82 (overlapped, H-2', 5, 5', 6', 6, 8), 2.71 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-1''), 3.71 (2H, t, $J = 7.3$ Hz, H-3''), 1.86 (3H, s, H-3 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 78.3 (C-2), 78.3 (C-3), 142.0 (C-4a), 117.8 (C-5), 123.4 (C-6), 134.0 (C-7), 118.3 (C-8), 144.2 (C-8a), 128.8 (C-1'), 115.6 (C-2'), 146.5 (C-3'), 147.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.6 (C-6'), 39.5 (C-1''), 64.2 (C-2''), 173.2 (C-3''), 22.6 (C-4''), 173.2 (C-2b), 22.6 (C-3b)。确定化合物 **12** 为 (2*R*, 3*S*)-2-(3', 4'-dihydroxyphenyl)-3-acetylamino-7-hydroxyethyl-1, 4-benzodioxane, 首次对其核磁数据进行归属。

化合物 **13**: 白色粉末, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, ESI-MS m/z : 455 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.50 (1H, s, H-12), 3.46 (1H, m, H-3), 1.25 (3H, s, H-23), 1.24 (3H, s, H-27), 1.06 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-24), 1.01 (3H, d, $J = 4.7$ Hz, H-30), 0.96 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-29), 0.90 (3H, s, H-25); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, pyridine- d_5) δ : 39.4 (C-1), 28.4 (C-2), 78.5 (C-3), 39.8 (C-4), 56.2 (C-5), 19.1 (C-6), 33.9 (C-7), 40.3 (C-8), 48.4 (C-9), 37.8 (C-10), 24.0 (C-11), 126.0 (C-12), 139.6 (C-13), 42.3 (C-14), 29.0 (C-15), 25.2 (C-16), 48.4 (C-17), 53.9 (C-18), 39.7 (C-19), 39.7 (C-20), 31.4 (C-21), 37.6 (C-22),

29.2 (C-23), 16.9 (C-24), 16.0 (C-25), 17.8 (C-26), 24.3 (C-27), 180.2 (C-28), 17.9 (C-29), 21.8 (C-30)。以上数据与文献一致^[13], 因此确定化合物 **13** 为乌苏酸。

化合物 **14**: 白色粉末, 与 β -谷甾醇对照品共薄层, R_f 值与对照品相同, 确认化合物 **14** 为 β -谷甾醇。

化合物 **15**: 淡黄色固体, C₁₀H₁₄N₂O₅。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.84 (1H, s, H-6), 6.30 (1H, t, J = 7.0 Hz, Rib H-1), 4.42 (1H, td, J = 5.9, 3.3 Hz, Rib H-4), 3.92 (1H, dd, J = 3.5, 3.3 Hz, Rib H-3), 3.83 (1H, dd, J = 12.0, 3.3 Hz, Rib H-5a), 3.74 (1H, dd, J = 12.0, 3.3 Hz, Rib H-5b), 2.26 (2H, m, Rib H-2), 1.90 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 152.4 (C-2), 166.5 (C-4), 111.5 (C-5), 138.2 (C-6), 88.8 (Rib-1), 41.4 (Rib-2), 72.3 (Rib-3), 86.2 (Rib-4), 62.9 (Rib-5), 12.5 (5-CH₃)。以上数据与文献一致^[14], 由此确定化合物 **15** 为 thymidine。

化合物 **16**: 淡黄色粉末, C₁₉H₂₁N₃O₂, ESI-MS m/z : 322 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OCD₃) δ : 7.94 (1H, s, H-1), 7.30 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-4), 7.10 (1H, dd, J = 7.8, 7.5 Hz, H-5), 7.04 (1H, dd, J = 7.5, 7.3 Hz, H-6), 7.39 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-7), 7.05 (1H, s, H-8), 7.45 (1H, br s, H-11), 4.27 (1H, qd, J = 7.0, 1.7 Hz, H-12), 6.15 (1H, s, H-14), 6.11 (1H, dd, J = 17.5, 10.5 Hz, H-16), 5.10 (1H, d, J = 10.5 Hz, H-17a), 5.06 (1H, d, J = 17.5 Hz, H-17b), 1.56 (6H, s, H-15a), 1.51 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-12a); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OCD₃) δ : 144.7 (C-2), 104.3 (C-3), 127.2 (C-3a), 119.7 (C-4), 120.7 (C-5), 122.1 (C-6), 112.3 (C-7), 136.31 (C-7a), 110.7 (C-8), 125.5 (C-9), 160.3 (C-10), 52.1 (C-12), 166.8 (C-13), 40.0 (C-15), 145.9 (C-16), 112.3 (C-17), 27.8 (C-15a), 20.6 (C-12)。以上数据与文献一致^[15], 因此确定化合物 **16** 为 neoechinulin A。

4 讨论

蜂房虽然为动物性药材, 但其成分却呈现多样化。化合物 **12** 是典型的甲壳类昆虫的共性成分, 有利于昆虫类的表皮硬化; 化合物 **7** 是典型的植物源性成分, 在姜科等多种植物中被发现, 具有多种药理活性, 如抗炎活性^[16]; 而化合物 **11** 和 **16** 却是典型的真菌代谢产物, 曾从海洋真菌 *Aspergillus* sp. 中发现^[17]。因此蜂房的药效可能是昆虫、植物以及微生物代谢产物的协同作用。

参考文献

- [1] 刘东洋, 史国兵, 赵庆春. HPLC 法测定不同产地蜂房中没食子酸、对羟基苯甲酸和原儿茶酸 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 977-978.
- [2] 武鸿翔. 露蜂房中化学成分的研究与临床应用概况 [J]. 云南中医中药杂志, 2001, 22(3): 29-30.
- [3] 李彦, 贾恩礼, 栾琳. 蜂房药理作用研究进展 [J]. 中医药信息, 2004, 21(5): 21-22.
- [4] 袁小红, 徐春霞, 周敏, 等. 唐古特瑞香的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 55-58.
- [5] 来威, 杨阳, 詹勤, 等. 葱子化学成分的研究 [J]. 药学实践杂志, 2009, 27(1): 38-39.
- [6] 胡佩卓, 邹传宗, 祝英. 苦苣菜脂溶性化学成分 [J]. 西北植物学报, 2005, 25(6): 1234-1237.
- [7] 司传领, 邓小娟, 王丹, 等. 三球悬铃木树皮的酚类成分研究 [J]. 林产化学与工艺, 2008, 28(4): 31-33.
- [8] Alegrio L V, Filho R B, Gottlieb O R. Diarylheptanoids and isoflavonoids from *Centrolobium* species [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(9): 2359-2362.
- [9] Siddiqui B S, Kardar M N, Ali S T, et al. Two new and a known compound from *Lawsonia inermis* [J]. *Helv Chim Acta*, 2003, 86(6): 2164-2169.
- [10] 何明, 张静华, 胡昌奇. 威灵仙化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2001, 36(4): 278-280.
- [11] Mccorkindale N J, Baxter R L, Roy T P, et al. Synthesis and chemistry of *N*-benzoyl-o-[*N'*-benzoyl-*L*-phenylalanyl]-*L*-phenylalaninol, the major mycelia metabolite of *Penicillium canadense* [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 2791-2795.
- [12] Gao Y T, Yang X W, Ai T M. Dicliptercerebroside, a novel cerebroside from *Dicliptera chinensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(8): 763-770.
- [13] 张连娜, 洪永福, 郭学敏, 等. 光皮木瓜的化学成分研究 (II) [J]. 第二军医大学学报, 1999, 20(10): 752-754.
- [14] 龚运淮, 丁立生. 天然产物核磁共振 ¹³C-NMR 碳谱分析 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 2005.
- [15] Yagi R, Doi M. Isolation of an anti-oxidative substance produced by *Aspergillus repens* [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1999, 63(5): 982-933.
- [16] Lee K Y, Kim S H, Sung S H, et al. Inhibitory constituents of lipopolysaccharide-induced nitric oxide production in BV2 microglia isolated from *Amomum tsao-ko* [J]. *Planta Med*, 2008, 74(8): 867-869.
- [17] Itabashi T, Matsushita N, Hosoe T, et al. Two new dioxopiperazine derivatives, arestrictins A and B, isolated from *Aspergillus restrictus* and *Aspergillus penicilloides* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(12): 1639-1641.