

文章编号: 1674-7054(2016)01-0111-06

柯拉斯那沉香化学成分分析

王红妮^{1 2 3} 董文化^{2 3} 梅文莉^{2 3} 李薇^{2 3} 盖翠娟^{2 3} 戴好富^{1 2 3}

(1. 海南大学 园艺园林学院 海口 570228; 2. 中国热带农业科学院 热带生物技术研究所/农业部热带作物生物学与遗传资源利用重点实验室 海口 571101; 3. 海南省沉香工程技术研究中心 海口 571101)

摘要: 为了研究瑞香科沉香属植物柯拉斯那 (*Aquilaria crassna*) 沉香的化学成分, 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等进行分离纯化。结果表明: 从其乙醇提取物的乙酸乙酯萃取物中分离得到 10 个化合物, 运用波谱学方法分别鉴定为: 2-(2-苯乙基)色酮(1)、 β -甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(2)、2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮(3)、 β -甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮(4)、 β -7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(5)、5-羟基- β -甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮(6)、 β -甲氧基-2-[2-(3-甲氧基-4-羟基苯)乙基]色酮(7)、 β -甲氧基-2-[2-(3-羟基-4-甲氧基苯)乙基]色酮(8)、 β -羟基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮(9)和 6-羟基-2-[2-(3-羟基-4-甲氧基苯)乙基]色酮(10)。化合物 2~10 为首次从柯拉斯那沉香中分离得到。活性测试结果显示化合物 4、5、7 和 8 对乙酰胆碱酯酶具有一定的抑制活性。

关键词: 沉香; *Aquilaria crassna*; 2-(2-苯乙基)色酮; 乙酰胆碱酯酶抑制活性

中图分类号: Q 946.887

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rds wxb.2016.01.019

沉香是瑞香科(Thymelaeaceae)沉香属(*Aquilaria*)植物含有树脂的芯材,自古以来就是一味传统的名贵药材,其味辛、苦,性微温,具行气止痛、温中止呕、纳气平喘的功效,主要用于治疗喘息、呕吐呃逆、脘腹胀痛等症^[1]。沉香具有镇静、抗菌、抗肿瘤、神经保护等作用,^[2-8]也因其独特的香气,可用作香料,其主要成分是多种骨架类型的倍半萜和 2-(2-苯乙基)色酮类化合物。柯拉斯那(*Aquilaria crassna*)主要分布于老挝、泰国、越南和柬埔寨等地区^[9],目前对柯拉斯那产沉香化学成分的报道仅限于从其人工生产的沉香中分离得到 2-(2-苯乙基)色酮和双环氧四氢色酮^[10]。野生柯拉斯那所产沉香化学成分的研究尚未见报道。为研究野生柯拉斯那沉香的化学成分及其生物活性,笔者对野生柯拉斯那沉香乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分进行化学成分的研究,旨在为柯拉斯那沉香的相关研究提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器和试剂 Bruker AV-500 型青岛海洋超导核磁共振波谱仪, TMS 为内标; 凝胶 Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品; ODS (20~45 μm) 为 Fuji 公司产品; 柱层析用硅胶(200~300 目)和硅胶 H 为化工厂产品; 旋光仪为 Rudolph Research Analytical 生产的 Rudolph Autopol III polarimeter 型旋光仪; 超净工作台为上海博讯实业有限公司医疗设备厂产品; 乙酰胆碱酯酶、碘化硫代乙酰胆碱、二硫代二硝基苯甲酸(DNTB)、他克林等均购自 Sigma 公司; ELX-800 酶标仪购自美国宝特公司。

1.2 样品材料 实验样品购自老挝,经中国热带农业科学院热带生物技术研究所王军博士鉴定其基源植物为柯拉斯那(*A. crassna*),标本编号(No. 20140909),保存于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

收稿日期: 2015-11-27

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费(201303117); 海南省重大专项(ZDX2013013); 海南省工程技术研究中心建设专项经费(gczx2015005)

作者简介: 王红妮(1990-),女,海南大学园艺园林学院 2013 级硕士研究生。E-mail: 376050658@qq.com

通信作者: 戴好富(1974-),研究员,研究方向:天然产物化学。E-mail: daihaofu@itbb.org.cn

1.3 提取 干燥粉碎的沉香芯材(2.2 kg)用95%的乙醇加热回流提取3次,每次加入10 L的乙醇,减压回收乙醇至无醇味,得到乙醇浸膏(296.0 g),将乙醇浸膏用水分散成悬浊液,依次用乙酸乙酯、正丁醇各萃取3次,分别浓缩得乙酸乙酯浸膏和正丁醇浸膏。

1.4 分离纯化 将乙酸乙酯萃取物(191.6 g)经减压柱色谱,得到11个流分(Fr.1~11)。Fr.2(6.9 g)经ODS柱色谱,再反复经Sephadex LH-20凝胶柱色谱和硅胶柱色谱,得到化合物1(70.5 mg)、2(1.9 mg)、3(5.4 mg)、4(16.4 mg)和6(2.2 mg)。Fr.4(11.2 g)经ODS柱色谱,再反复经Sephadex LH-20凝胶柱色谱和硅胶柱色谱,得到化合物5(10.1 mg)、7(20.1 mg)和8(6.9 mg)。Fr.6(25.0 g)经ODS柱色谱,再反复经Sephadex LH-20凝胶柱色谱和硅胶柱色谱,得到化合物9(4.6 mg)和10(15.6 mg)。

1.5 活性测试 测定化合物抗乙酰胆碱酯酶活性方法参照Elmann等^[11]的方法。化合物1、3、4、5、7和8均用DMSO进行溶解,制成待测样品($50 \mu\text{g mL}^{-1}$)。取110 μL 磷酸缓冲液(pH8.0),10 μL 待测样品和40 μL 乙酰胆碱酯酶($0.02 \mu\text{g mL}^{-1}$)于96孔板中,温育20 min(30 $^{\circ}\text{C}$),之后加入DTNB($2.48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)和碘化硫代乙酰胆碱($1.81 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)等体积混合液20 μL ,反应体系总共200 μL ,30 min后,405 nm处酶标仪进行检测。阳性对照为他克林,反应终浓度为 $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,阴性对照为DMSO,终浓度为0.1%,实验3次重复。按照公式计算化合物对乙酰胆碱酯酶的抑制率。

$$\text{抑制率} = (E - S) / E \times 100\%$$

式中: E 为阴性对照平均吸光值, S 为待测样品的平均吸光值。

2 结果与分析

2.1 结构鉴定 化合物1:黄色油状;ESI-MS m/z 273.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$;分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.22 (1H, d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, H-5), 7.68 (1H, dd, $J = 8.4, 7.2 \text{ Hz}$, H-7), 7.47 (1H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, H-8), 7.41 (1H, dd, $J = 7.8, 7.2 \text{ Hz}$, H-6), 7.34 (2H, m, H-2', H-6'), 7.26 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 6.19 (1H, s, H-3), 3.10 (2H, m, H-7'), 2.97 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 178.2 (C-4), 168.4 (C-2), 156.4 (C-9), 139.7 (C-1'), 133.5 (C-7), 128.6 (C-2', C-6'), 128.3 (C-3', C-5'), 126.5 (C-4'), 125.6 (C-6), 125.0 (C-5), 123.7 (C-10), 117.8 (C-8), 110.2 (C-3), 36.0 (C-8'), 32.9 (C-7')。以上波谱数据与文献[12]报道的基本一致,故鉴定为2-(2-苯乙基)色酮。

化合物2:淡黄色油状;ESI-MS m/z 303.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$;分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.54 (1H, d, $J = 3.1 \text{ Hz}$, H-5), 7.37 (1H, d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, H-8), 7.23 (4H, m, H-7, H-3', H-4', H-5'), 7.20 (2H, d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, H-2', H-6'), 6.14 (1H, s, H-3), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.10 (2H, m, H-7'), 2.93 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 178.3 (C-4), 168.3 (C-2), 156.9 (C-6), 151.5 (C-9), 139.9 (C-1'), 128.8 (C-2', C-6'), 128.4 (C-3', C-5'), 126.7 (C-4'), 124.4 (C-10), 123.7 (C-7), 119.4 (C-8), 109.7 (C-3), 104.9 (C-5), 56.1 (6-OCH₃), 36.3 (C-8'), 33.2 (C-7')。以上波谱数据与文献[13]报道的基本一致,故鉴定为6-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮。

化合物3:淡黄色油状;ESI-MS m/z 303.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$;分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.18 (1H, d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, H-5), 7.66 (1H, dd, $J = 8.4, 7.1 \text{ Hz}$, H-7), 7.44 (1H, d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, H-8), 7.39 (1H, dd, $J = 7.9, 7.1 \text{ Hz}$, H-6), 7.12 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-2', H-6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, H-3', H-5'), 6.14 (1H, s, H-3), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.01 (2H, m, H-7'), 2.90 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 178.4 (C-4), 168.7 (C-2), 158.4 (C-4'), 156.6 (C-9), 133.6 (C-7), 131.9 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 125.8 (C-5), 125.1 (C-6), 123.9 (C-10), 118.0 (C-8), 114.2 (C-3', 5'), 110.4 (C-3), 55.4 (4'-OCH₃), 36.6 (C-8'), 32.6 (C-7')。以上波谱数据与文献[14]报道的基本一致,故鉴定为2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮。

化合物4:白色粉末;ESI-MS m/z 333.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$;分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500

MHz) δ : 7.55 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-5), 7.37 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-8), 7.25 (1H, dd, $J = 9.1$, 3.1 Hz, H-7), 7.11 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', H-6'), 6.83 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', H-5'), 6.13 (1H, s, H-3), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.00 (2H, m, H-7'), 2.90 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 178.3 (C-4), 168.4 (C-2), 158.4 (C-4'), 156.9 (C-9), 151.5 (C-6), 131.9 (C-1'), 129.4 (C-2', C-6'), 124.4 (C-10), 123.7 (C-7), 119.4 (C-8), 114.2 (C-3', C-5'), 109.7 (C-3), 105.0 (C-5), 56.1 (6-OCH₃), 55.4 (4'-OCH₃), 36.5 (C-8'), 32.3 (C-7')。以上波谱数据与文献[14]报道的基本一致,故鉴定为6-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮。

化合物5:淡黄色油状;ESI-MS m/z 333.2 [M+Na]⁺;分子式为C₁₉H₁₈O₄; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.39 (1H, s, H-5), 7.25 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-2', 6'), 7.19 (3H, m, H-3', H-4', H-5'), 7.05 (1H, s, H-8), 6.08 (1H, s, H-3), 3.95 (3H, s, 7-OCH₃), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.05 (2H, m, H-7'), 2.96 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 179.8 (C-4), 170.5 (C-2), 156.5 (C-7), 154.3 (C-9), 149.2 (C-6), 141.2 (C-1'), 129.5 (C-2', C-6'), 129.4 (C-3', C-5'), 127.4 (C-4'), 117.3 (C-10), 110.0 (C-3), 104.8 (C-5), 100.9 (C-8), 57.0 (6-OCH₃), 56.6 (7-OCH₃), 36.9 (C-8'), 34.0 (C-7')。以上波谱数据与文献[13]报道的基本一致,故鉴定为6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮。

化合物6:黄色晶体;ESI-MS m/z 349.2 [M+Na]⁺;分子式为C₁₉H₁₈O₅; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.21 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-7), 7.10 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', H-6'), 6.86 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-8), 6.83 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', H-5'), 6.01 (1H, s, H-3), 3.93 (3H, s, 6-OCH₃), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.99 (2H, m, H-7'), 2.87 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 184.1 (C-4), 170.4 (C-2), 158.4 (C-4'), 150.6 (C-9), 149.5 (C-5), 143.4 (C-6), 131.6 (C-1'), 129.4 (C-2', C-6'), 119.1 (C-7), 114.2 (C-3', C-5'), 110.9 (C-10), 108.0 (C-3), 105.8 (C-8), 57.1 (6-OCH₃), 55.4 (4'-OCH₃), 36.6 (C-8'), 32.2 (C-7')。以上波谱数据与文献[15]报道的基本一致,故鉴定为5-羟基-6-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮。

化合物7:白色晶体;ESI-MS m/z 349.2 [M+Na]⁺;分子式为C₁₉H₁₈O₅; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.59 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, H-8), 7.38 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-5), 7.36 (1H, dd, $J = 9.8$, 2.5 Hz, H-7), 6.78 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.60 (1H, dd, $J = 8.2$, 2.0 Hz, H-6'), 6.16 (1H, s, H-3), 3.83 (3H, s, 6-OCH₃), 3.70 (3H, s, 3'-OCH₃), 2.88 (4H, m, H-7', 8'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 176.7 (C-4), 168.9 (C-2), 156.5 (C-6), 150.8 (C-9), 146.4 (C-4'), 146.2 (C-3'), 132.7 (C-1'), 123.9 (C-10), 123.1 (C-7), 119.9 (C-8), 118.9 (C-6'), 115.8 (C-2'), 112.3 (C-5'), 109.0 (C-3), 104.8 (C-5), 55.8 (6-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃), 35.2 (C-8'), 31.5 (C-7')。以上波谱数据与文献[16]报道的基本一致,故鉴定为6-甲氧基-2-[2-(3-甲氧基-4-羟基苯)乙基]色酮。

化合物8:黄色晶体;ESI-MS m/z 349.2 [M+Na]⁺;分子式为C₁₉H₁₈O₅; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 7.54 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-5), 7.38 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-8), 7.24 (1H, dd, $J = 9.1$, 3.1 Hz, H-7), 6.79 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.65 (1H, dd, $J = 8.2$, 2.4 Hz, H-6'), 3.89 (3H, s, 6-OCH₃), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.96 (2H, m, H-7'), 2.89 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 178.3 (C-4), 168.4 (C-2), 156.9 (C-6), 151.5 (C-9), 145.8 (C-3'), 145.4 (C-4'), 133.2 (C-1'), 124.4 (C-10), 123.7 (C-7), 119.8 (C-6'), 119.4 (C-8), 114.6 (C-2'), 110.9 (C-5'), 109.7 (C-3), 105.0 (C-5), 56.1 (6-OCH₃), 56.7 (4'-OCH₃), 36.4 (C-8'), 32.5 (C-7')。以上波谱数据与文献[3]报道的基本一致,故鉴定为6-甲氧基-2-[2-(3-羟基-4-甲氧基苯)乙基]色酮。

化合物9:白色粉末;ESI-MS m/z 319.2 [M+Na]⁺;分子式为C₁₈H₁₆O₄; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 7.23 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-5), 7.21 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-8), 7.06 (1H, dd, $J = 9.2$,

2.6 Hz, H-7), 6.94 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', H-6'), 6.65 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', H-5'), 5.93 (1H, s, H-3), 3.61 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.84 (2H, m, H-7'), 2.75 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 179.3 (C-4), 169.4 (C-2), 158.0 (C-4'), 154.5 (C-6), 150.6 (C-9), 131.7 (C-1'), 129.1 (C-2', C-6'), 123.9 (C-10), 123.3 (C-7), 119.1 (C-8), 113.8 (C-3', C-5'), 108.7 (C-3), 107.7 (C-5), 55.0 (4'-OCH₃), 36.2 (C-8'), 32.0 (C-7'). 以上波谱数据与文献[17]报道的基本一致, 故鉴定为6-羟基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮。

化合物10: 白色粉末; ESI-MS m/z 335.2 [M+Na]⁺; 分子式为C₁₈H₁₆O₅; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.40 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-8), 7.17 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-5), 7.11 (1H, dd, $J = 9.0, 3.3$ Hz, H-7), 6.71 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.58 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-2'), 6.52 (1H, dd, $J = 8.2, 2.3$ Hz, H-6'), 6.02 (1H, s, H-3), 3.62 (3H, s, 4'-OCH₃), 2.79 (2H, m, H-7'), 2.42 (2H, m, H-8'); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 176.8 (C-4), 168.6 (C-2), 154.7 (C-6), 149.7 (C-9), 146.4 (C-3'), 146.1 (C-4'), 132.7 (C-1'), 124.0 (C-10), 122.8 (C-7), 119.5 (C-8), 118.8 (C-6'), 115.7 (C-2'), 112.3 (C-5'), 108.7 (C-3), 107.6 (C-5), 55.7 (4'-OCH₃), 35.2 (C-8'), 31.5 (C-7'). 以上波谱数据与文献[18]报道的基本一致, 故鉴定为6-羟基-2-[2-(3-羟基-4-甲氧基苯)乙基]色酮。

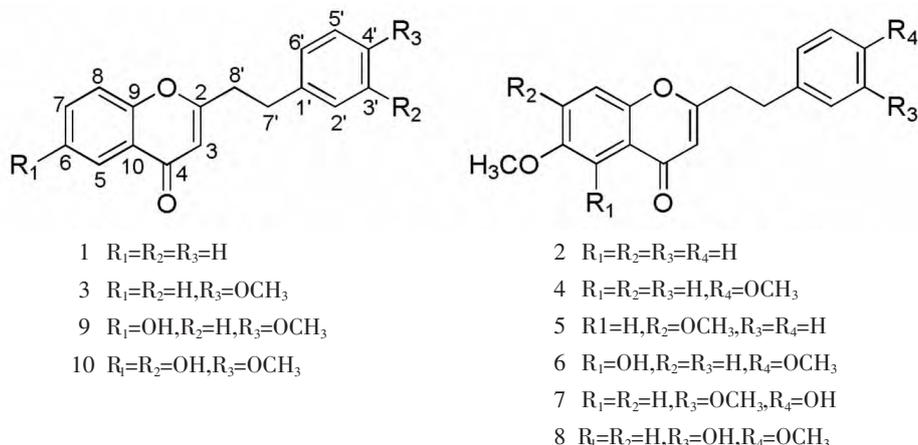


图1 化合物1~10的结构

Fig.1 Structures of compounds 1-10

2.2 乙酰胆碱酯酶抑制活性测试结果 化合物对乙酰胆碱酯酶的抑制率结果见表1。

表1 化合物1 3 4 5 7 和8对乙酰胆碱酯酶的抑制率

Tab. 1 AChE inhibitory activity of compounds 1 3 4 5 7 and 8

化合物 Compound	抑制率/% Inhibition rate	化合物 Compound	抑制率/% Inhibition rate
1	<10	5	10.8 ± 0.6
3	<10	7	22.0 ± 0.8
4	10.1 ± 0.6	8	32.4 ± 0.6
阳性对照 Positive control	51.0 ± 0.8		

注: 他克林为阳性对照 (0.08 μg · mL⁻¹)

Note: Tacrine was used as positive control (0.08 μg · mL⁻¹)

3 讨论

从柯拉斯那野生沉香乙醇提取物的乙酸乙酯部分分离得到10个2-(2-苯乙基)色酮类化合物, 化合物2~10为首次从柯拉斯那沉香中分离得到。乙酰胆碱酯酶抑制活性结果显示: 化合物4 5 7 和8对

乙酰胆碱酯酶具有一定的抑制活性。目前对沉香的化学成分研究主要集中于白木香树(*Aquilaria sinensis*)和马来沉香树(*Aquilaria malaccensis*)二者所产沉香。本次从野生柯拉斯那沉香中分离得到的 10 个 2-(2-苯乙基)色酮类化合物中,并没有发现双环氧四氢 2-(2-苯乙基)色酮,与 Yagura 等^[10]报道的柯拉斯那人工沉香中的 2-(2-苯乙基)色酮类化合物在类型上有一定差别。造成这些差别的原因可能有以下 3 点:(1) 结香方法不同,文献报道的样品为人工结香方法所产沉香,本次研究所用样品为野生沉香;(2) 结香时间不同,文献报道的人工沉香结香时间为 135 d,本次研究所用的野生沉香结香时间大致 5 年,李薇等^[4]曾推测沉香中 2-(2-苯乙基)色酮类型化合物的生物合成途径,认为双环氧四氢 2-(2-苯乙基)色酮可能是沉香形成过程中的早期中间产物,而本次研究样品结香时间较长,早期的中间产物可能已经被转化;(3) 本次研究所采用的样品来自老挝,而 Yagura 等^[10]所采集的样品来自越南,产地的不同也可能是造成化学成分具有差别的原因之一。

参考文献:

- [1] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部 [S]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 172-173.
- [2] Okugawa H, Ueda R, Matsumoto K, et al. Effects of agarwood extracts on the central nervous system in mice [J]. *Planta medica*, 1993, 59(1): 32-36.
- [3] Li W, Cai C H, Dong W H, et al. 2-(2-Phenylethyl) chromone derivatives from Chinese agarwood induced by artificial holing [J]. *Fitoterapia*, 2014, 98: 117-123.
- [4] 李红念, 梅全喜, 林焕泽, 等. 沉香的化学成分、药理作用和临床应用研究进展 [J]. *中国药房*, 2011, 22(35): 3349-3350.
- [5] Chen H Q, Yang Y, Xue J, et al. Comparison of compositions and antimicrobial activities of essential oils from chemically stimulated agarwood, wild agarwood and healthy *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg trees [J]. *Molecules*, 2011, 16(6): 4884-4896.
- [6] Kumphune S, Prompant E, Phaebuaw K, et al. Anti-inflammatory effects of the ethyl acetate extract of *Aquilaria crassna* inhibits LPS-induced tumour necrosis factor-alpha production by attenuating P38 MAPK activation [J]. *Int J Green Pharm*, 2011, 5(1): 43-48.
- [7] Liu J, Wu J, Zhao Y X, et al. A new cytotoxic 2-(2-phenylethyl) chromone from Chinese eaglewood [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19(8): 934-936.
- [8] 梅文莉, 刘俊, 李小娜, 等. 海南国产沉香的化学成分研究 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2010, 18(5): 573-576.
- [9] Naef R. The volatile and semi-volatile constituents of agarwood, the infected heartwood of *Aquilaria* species: a review [J]. *Flavour and Fragrance Journal* 2011, 26(2): 73-89.
- [10] Yagura T, Shibayama N, Ito M, et al. Three novel diepoxy tetrahydrochromones from agarwood artificially produced by intentional wounding [J]. *Tetrahedron Letters*, 2005, 46(25): 4395-4398.
- [11] Li W, Cai C H, Guo Z K, et al. Five new eudesmane-type sesquiterpenoids from Chinese agarwood induced by artificial holing [J]. *Fitoterapia*, 2015, 100: 44-49.
- [12] Hashimoto K, Nakahara S, Inoue T, et al. A new chromone from agarwood and pyrolysis products of chromone derivatives [J]. *Chem and Pharmaceutical Bulletin*, 1985, 33(11): 5088-5091.
- [13] Alkhatlan H Z, Al-Hazimi H M, Al-Dhalaan F S, et al. Three 2-(2-phenylethyl) chromones and two terpenes from agarwood [J]. *Natural Product Research*, 2005, 19(4): 367-372.
- [14] Nakanishi T, Inada A, Nishi M, et al. A New and a Known Derivatives of 2-(2-Phenylethyl) chromone from a Kind of Agarwood(“Kanankoh,” in Japanese) originating from *Aquilaria agallocha* [J]. *Journal of Natural Products*, 1986, 49(6): 1106-1108.
- [15] Wu B, Lee J G, Lim C J, et al. Sesquiterpenoids and 2-(2-Phenylethyl)-4H-chromen-4-one (= 2-(2-Phenylethyl)-4H-1-benzopyran-4-one) derivatives from *Aquilaria malaccensis* Agarwood [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2012, 95(4): 636-642.
- [16] Konishi T, Konoshima T, Shimada Y, et al. Six new 2-(2-phenylethyl) chromones from Agarwood [J]. *Chem and Pharmaceutical Bulletin*, 2002, 50(3): 419-422.
- [17] 杨峻山, 王玉兰, 苏亚伦. 国产沉香化学成分研究 IV. 2-(2-苯乙基)色酮类化合物的分离与鉴定 [J]. *药学学报*, 1989, 24(9): 678-683.

- [18] Chen D, Xu Z R, Chai X Y, et al. Nine 2-(2-Phenylethyl) chromone derivatives from the resinous wood of *Aquilaria sinensis* and their inhibition of LPS-Induced NO production in RAW 264.7 cells [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2012(27): 5389 – 5397.

Identification of Chemical Constituents of Agarwood of *Aquilaria Crassna*

WANG Hongni^{1 2 3}, DONG Wenhua^{2 3}, MEI Wenli^{2 3}, LI Wei^{2 3}, GAI Cuijuan^{2 3}, DAI Haofu^{1 2 3}

(1. College of Horticulture and Landscape Architecture, Hainan University, Haikou, Hainan 570228; 2. Ministry of Agriculture Key Laboratory of Biology and Genetic Resources of Tropical Crops/ Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101; 3. Hainan Engineering and Technology Research Center for Agarwood, Haikou, Hainan 571101, China)

Abstract: Agarwood of *Aquilaria crassna* was extracted to analyze its chemical constituents, and 10 compounds were isolated from EtOAc fraction of the agarwood by column chromatography over silica gel, and Sephadex LH-20. Spectral analysis showed that the compounds were identified as 2-(2-phenylethyl) chromone (1), 6-methoxy-2-(2-phenylethyl) chromone (2), 2-[2-(4-methoxyphenyl) ethyl] chromone (3), 6-methoxy-2-[2-(4-methoxyphenyl) ethyl] chromone (4), 6,7-dimethoxy-2-(2-phenylethyl) chromone (5), 5-hydroxy-6-methoxy-2-[2-(4-methoxyphenyl) ethyl] chromone (6), 6-methoxy-2-[2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl) ethyl] chromone (7), 6-methoxy-2-[2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl) ethyl] chromone (8), 6-hydroxy-2-[2-(4-methoxyphenyl) ethyl] chromone (9), and 6-hydroxy-2-[2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl) ethyl] chromone (10). Compounds 2-10 were isolated from the agarwood of *Aquilaria crassna* for the first time, and compounds 4, 5, 7 and 8 showed inhibitory activity against acetylcholinesterase.

Keywords: agarwood; *Aquilaria crassna*; 2-(2-phenylethyl) chromone; AChE inhibitory activities