

文章编号: 1674-7054(2017)01-0058-06

柳叶拟沉香中乙酰胆碱酯酶的抑制活性成分

郭丰娟^{1,2,3} 梅文莉^{2,3} 董文化^{2,3} 李 薇^{2,3} 盖翠娟^{2,3} 李绍鹏¹ 戴好富^{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以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: 采用 ODS、硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱技术从瑞香科(Thymelaeaceae)拟沉香属(*Gyrinops*)植物柳叶拟沉香(*Gyrinops salicifolia* Ridl)分离得到 9 个 2-(2-苯乙基)色酮类化合物,运用波谱学方法鉴定其结构,并采用 Elman 比色法对全部化合物进行活性测试。结果表明,柳叶拟沉香中分离的化合物结构分别为: 6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮(化合物 1)、6-羟基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮(化合物 2)、6,8-二羟基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮(化合物 3)、6-甲氧基-2-[2-(3-甲氧基-4-羟基苯)乙基]色酮(化合物 4)、6-羟基-7-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮(化合物 5)、(5R,6R,7S,8R)-5,6,7,8-四氢-5,6,7,8-四羟基-2-(2-苯乙基)-4-氢-色酮(化合物 6)、5 α ,6 β ,7 β -三羟基-8 α -甲氧基-2-(2-苯乙基)-4-氢-色酮(化合物 7)、(5S,6S,7S,8R)-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]-5,6,7,8-四羟基-5,6,7,8-4-氢-色酮(化合物 8)和 8-氯-6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮(化合物 9)。从拟沉香属植物所产沉香中分离得到以上化合物均未见报道。化合物 2、4、8、9 对乙酰胆碱酯酶具有一定的抑制活性。

关键词: 柳叶拟沉香; 拟沉香属; 2-(2-苯乙基)色酮衍生物; 乙酰胆碱酯酶抑制活性

中图分类号: R 284.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.15886/j.cnki.rdsxb.2017.01.010

柳叶拟沉香(*Gyrinops salicifolia* Ridl)是瑞香科(Thymelaeaceae)拟沉香属(*Gyrinops*)的一种常绿乔木,柳叶拟沉香与沉香属(*Aquilaria*)植物一样是能产沉香的树种^[1]。迄今为止,全世界已发现拟沉香属植物有 8 种,主要分布于东亚、东南亚和印度尼西亚群岛等地区^[2-3]。沉香在医药领域有很多功效^[4-13]。目前各国学者对沉香属植物所产沉香的化学成分研究较多,发现其主要化学成分为倍半萜和 2-(2-苯乙基)色酮类化合物^[14-22],沉香的致香成分也主要是这 2 类化合物^[23]。而对于拟沉香属植物所产沉香的化学成分研究甚少,仅有本课题组在前期研究中报道的 8 个 *flindersia* 类型的 2-(2-苯乙基)色酮类化合物^[24]。沉香品质源于其香型,因此,为了进一步了解柳叶拟沉香所产沉香的化学成分,为其品质的优劣提供理论基础,本课题组继续对柳叶拟沉香所产沉香的化学成分进行研究,从其乙醇提取物的乙酸乙酯部位极性较大的流分中共分离鉴定出 9 个 2-(2-苯乙基)色酮类化合物,对其进行生物活性测试。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 超净工作台为上海博讯实业有限公司医疗设备厂产品; ODS (20~45 μ m) 为 Fuji 公司产品; Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品; 薄层层析硅胶板和柱色谱硅胶(200~300 目)和硅胶 H 为青岛海洋化工厂产品; N-1000(2 L)立式旋转蒸发器购自上海爱朗仪器有限公司; SHZ-D(III)循环真空泵购自上海隆拓仪器设备有限公司; BP221S 万分之一电子秤购自北京赛多利斯天平有限公司; DX-2015 低温

收稿日期: 2016-09-23

修回日期: 2016-10-13

基金项目: 2016 年度海南省重大科技计划项目(No. ZDKJ2016004-03); 海南自然科学基金面上项目(20168367); 海南省科协青年科技人才学术创新计划项目(HAST201628)

作者简介: 郭丰娟(1990-),女,海南大学园艺园林学院 2014 级硕士研究生, E-mail: 1655030940@qq.com

通信作者: 李绍鹏(1957-),男,硕士,研究方向: 果树栽培与生理, E-mail: 511878968@qq.com;

戴好富(1974-),男,博士,研究方向: 天然产物化学, E-mail: daihaofu@itbb.org.cn

循环机购自北京长流科学仪器有限公司; ELX-800 酶标仪购自美国宝特公司; NMR 用 Brucker AV-500 型超导核磁仪测定, 以 TMS 为内标; MS 谱在 Autospec-3000 质谱仪上测定; 乙酰胆碱酯酶、碘化硫代乙酰胆碱、二硫代二硝基苯甲酸(DNTB)、他克林均购自 Sigma 公司。

1.2 实验材料 实验样品于 2014 年 12 月购买于澳门, 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该沉香的源植物为柳叶拟沉香 *Gyrinops salicifolia* Ridl, 凭证标本(CX20141222) 存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

1.3 提取与分离 柳叶拟沉香根部所产沉香(491.1 g) 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 减压浓缩, 得到乙醇提取物(177.4 g) 将提取物分散于水中成悬浊液, 依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取, 得到乙酸乙酯萃取物(141.2 g) 正丁醇萃取物(26.8 g)。乙酸乙酯部分采用硅胶(硅胶 H) 减压柱, 以氯仿-甲醇(1: 0 ~ 0: 1) 梯度洗脱, 分段收集得到 10 个流分(Fr. 1 ~ 10)。Fr. 2(5.1 g) 经 ODS (甲醇-水 = 3: 7 ~ 1: 0) 梯度洗脱, 得到 14 个流分(Fr. 2-1 ~ Fr. 2-14)。Fr. 2-7 (190.0 mg) 经 Sephadex LH-20 (CaCl_2 : MeOH = 1: 1) 再经硅胶柱色谱得到化合物 1 (1.0 mg) 2 (1.0 mg) 3 (10.4 mg) 4 (1.2 mg)。Fr. 5(10.7 g) 经 Sephadex LH-20 (甲醇) 再经 ODS (甲醇-水 = 3: 7 ~ 1: 0) 梯度洗脱, 得到 9 个流分(Fr. 5-1 ~ Fr. 5-9)。Fr. 5-6 (595.6 mg) 经反复 Sephadex LH-20 (纯 MeOH $\rightarrow$ CaCl_2 : MeOH = 1: 1) 再经硅胶柱色谱得到化合物 5 (6.2 mg) 6 (3.0 mg) 7 (3.5 mg) 8 (3.2 mg) 9 (1.8 mg)。

2 结果与分析

2.1 结构鉴定

2.1.1 化合物 1 无色油状; ESI-MS m/z 289.1 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.37 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-5), 7.33 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-8), 7.27 (2H, m, H-3', 5'), 7.20 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-7), 7.15 ~ 7.19 (3H, m, H-2', 4', 6'), 6.10 (1H, s, H-3), 3.03 (2H, m, H-7'), 2.91 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 169.2 (C-2), 109.1 (C-3), 179.4 (C-4), 107.9 (C-5), 154.8 (C-6), 123.7 (C-7), 119.4 (C-8), 150.8 (C-9), 124.0 (C-10), 139.8 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 128.7 (C-3', 5'), 126.6 (C-4'), 33.1 (C-7'), 36.3 (C-8')。以上波谱数据与文献[14]对照基本一致, 故鉴定化合物 1 为 6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮。

2.1.2 化合物 2 白色粉末; ESI-MS m/z 319.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 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', 6'), 6.65 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 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'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 169.4 (C-2), 108.7 (C-3), 179.3 (C-4), 107.7 (C-5), 154.5 (C-6), 123.3 (C-7), 119.1 (C-8), 150.6 (C-9), 123.9 (C-10), 131.7 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 113.8 (C-3', 5'), 158.0 (C-4'), 36.2 (C-8'), 32.0 (C-7'), 55.0 (4'-OCH₃)。以上波谱数据与文献[15]对照基本一致, 故鉴定化合物 2 为 6-羟基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮。

2.1.3 化合物 3 淡粉色粉末; ESI-MS m/z 335.1 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ : 7.13 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-5), 6.81 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 6.77 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-7), 6.06 (1H, s, H-3), 3.75 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.10 (2H, m, H-7'), 2.97 (2H, m, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 170.7 (C-2), 109.6 (C-3), 180.7 (C-4), 99.1 (C-5), 156.2 (C-6), 109.6 (C-7), 148.8 (C-8), 142.2 (C-9), 125.6 (C-10), 133.2 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 114.8 (C-3', 5'), 159.5 (C-4'), 33.9 (C-7'), 37.2 (C-8'), 55.6 (4'-OCH₃)。以上波谱数据与文献[16]对照基本一致, 故鉴定化合物 3 为 6,8-二羟基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮。

2.1.4 化合物 4 白色晶体; ESI-MS m/z 349.2 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 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: 168.9 (C-2) ,109.0 (C-3) ,176.7 (C-4) ,104.8 (C-5) ,156.5 (C-6) ,123.1 (C-7) ,119.9 (C-8) ,150.8 (C-9) ,123.9 (C-10) ,132.7 (C-1') ,115.8 (C-2') ,146.2 (C-3') ,146.4 (C-4') ,112.3 (C-5') ,118.9 (C-6') ,31.5 (C-7') 35.2 (C-8') ,55.8 (6-OCH₃) ,55.7 (3'-OCH₃) 。以上波谱数据与文献[17]对照基本一致 故鉴定化合物 4 为 6-甲氧基-2-[2-(3-甲氧基-4-羟基苯) 乙基]色酮。

2.1.5 化合物 5 浅黄色粉末; ESI-MS *m/z* 327.1 [M + H]⁺; 分子式为 C₁₉H₁₈O₅; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ: 7.69 (1H, s, H-5) ,7.09 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6') ,6.82 (1H, s, H-8) ,6.81 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5') ,6.11 (1H, s, H-3) ,3.96 (3H, s, 7'-OCH₃) ,3.76 (3H, s, 4'-OCH₃) ,2.96 (2H, m, H-7') ,2.86 (2H, m, H-8') ; ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ: 168.2 (C-2) ,109.2 (C-3) ,178.3 (C-4) ,108.3 (C-5) ,144.7 (C-6) ,153.0 (C-7) ,99.3 (C-8) ,152.0 (C-9) ,117.3 (C-10) ,131.9 (C-1') ,129.3 (C-2', 6') ,114.1 (C-3', 5') ,158.2 (C-4') ,32.3 (C-7') 。以上数据与文献[18]一致 鉴定该化合物 5 为 6-羟基-7-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯) 乙基]色酮。

2.1.6 化合物 6 白色粉末; ESI-MS *m/z* 341.2 [M + Na]⁺; 分子式为 C₁₇H₁₈O₆; ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 7.17 (5H, m, H-2' ~ 6') ,6.00 (1H, s, H-3) ,5.67 (1H, dd, *J* = 4.6, 1.9 Hz, H-7) ,4.88 (1H, dd, *J* = 4.1, 1.9 Hz, H-6) ,4.79 (1H, d, *J* = 4.6 Hz, H-8) ,4.49 (1H, d, *J* = 4.1 Hz, H-5) ,3.00 (2H, m, H-7') ,2.96 (2H, m, H-8') ; ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 169.1 (C-2) ,113.9 (C-3) ,177.7 (C-4) ,66.9 (C-5) ,75.8 (C-6) ,71.0 (C-7) ,69.0 (C-8) ,158.4 (C-9) ,120.3 (C-10) ,139.2 (C-1') ,128.4 (C-2', 6') ,128.8 (C-3', 5') ,126.7 (C-4') ,35.4 (C-8') ,32.7 (C-7') 。以上波谱数据与文献[19]对照基本一致 故鉴定化合物 6 为 (5R, 6R, 7S, 8R) -5, 6, 7, 8-四氢-5, 6, 7, 8-四羟基-2-(2-苯乙基)-4-氢-色酮。

2.1.7 化合物 7 无色油状; ESI-MS *m/z* 355.2 [M + Na]⁺; 分子式为 C₁₈H₂₀O₆; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ: 7.28 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2', 6') ,7.23 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-3', 5') ,7.20 (1H, m, H-4') ,6.16 (1H, s, H-3) ,4.73 (1H, d, *J* = 4.2 Hz, H-5) ,4.25 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-8) ,4.12 (1H, dd, *J* = 7.3, 2.3 Hz, H-7) ,3.98 (1H, dd, *J* = 4.2, 2.3 Hz, H-6) ,3.67 (3H, s, 8-OCH₃) ,3.04 (2H, m, H-7') ,2.96 (2H, m, H-8') ; ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ: 171.2 (C-2) ,114.3 (C-3) ,181.7 (C-4) ,66.6 (C-5) ,74.0 (C-6) ,70.8 (C-7) ,79.9 (C-8) ,164.6 (C-9) ,122.5 (C-10) ,141.1 (C-1') ,129.6 (C-2', 6') ,129.5 (C-3', 5') ,127.5 (C-4') ,34.0 (C-7') ,36.3 (C-8') ,60.8 (8-OCH₃) 。以上数据与文献[20]一致 鉴定该化合物 7 为 5α, 6β, 7β-三羟基-8α-甲氧基-2-(2-苯乙基)-4-氢-色酮。

2.1.8 化合物 8 浅黄色粉末; ESI-MS *m/z* 349.1 [M + H]⁺; 分子式为 C₁₈H₂₁O₇; ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 6.12 (1H, s, H-3) ,4.58 (1H, dd, *J* = 5.5, 5.0 Hz, H-5) ,3.76 (1H, ddd, *J* = 6.0, 5.0, 2.0 Hz, H-6) ,3.78 (1H, ddd, *J* = 5.0, 4.8, 2.0 Hz, H-7) ,4.36 (1H, dd, *J* = 6.5, 4.8 Hz, H-8) ,7.15 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6') ,6.83 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5') ,2.75 (1H, m, H-7') ,2.82 (1H, m, H-8') ,3.70 (3H, s, 4'-OCH₃) ,5.09 (1H, d, *J* = 5.5 Hz, 5-OH) ,5.09 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, 6-OH) ,5.30 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, 7-OH) ,5.90 (d, *J* = 6.5 Hz, 8-OH) ; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 168.5 (C-2) ,112.9 (C-3) ,178.4 (C-4) ,64.0 (C-5) ,66.7 (C-6) ,74.6 (C-7) ,70.1 (C-8) ,162.2 (C-9) ,121.4 (C-10) ,131.8 (C-1') ,129.3 (C-2') ,113.8 (C-3') ,157.7 (C-4') ,113.8 (C-5') ,129.3 (C-6') ,31.0 (C-7') ,34.4 (C-8') ,55.0 (4'-OCH₃) 。以上数据与文献[21]一致 鉴定该化合物 8 为 (5S, 6S, 7S, 8R) -2-[2-(4-甲氧基苯) 乙基]-5, 6, 7, 8-四羟基-5, 6, 7, 8-4-氢-色酮。

2.1.9 化合物 9 浅黄色粉末; ESI-MS *m/z* 349.1 [M + H]⁺; 分子式为 C₁₇H₁₃ClO₃; ¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ: 6.10 (1H, s, H-3) ,7.37 (1H, d, *J* = 2.8, H-5) ,7.35 (1H, d, *J* = 2.8, H-7) ,3.02 ~ 3.06 (2H, m, H-7') ,3.10 ~ 3.15 (2H, m, H-8') ,7.20 ~ 7.30 (1H, m, H-2') ,7.20 ~ 7.30 (1H, m, H-3') ,7.15 ~ 7.19 (1H, m, H-4') ,7.20 ~ 7.30 (1H, m, H-5') ,7.20 ~ 7.30 (1H, m, H-6') ,9.15 (1H, s, OH) ; ¹³C NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ: 169.1 (C-2) ,110.0 (C-3) ,176.9 (C-4) ,108.5 (C-5) ,155.1 (C-6) ,123.1 (C-7) ,123.2 (C-8) ,146.9 (C-9) ,126.6 (C-10) ,36.2 (C-7') ,33.3 (C-8') ,

140.0 (C-1'), 129.3 (C-2'), 129.3 (C-3'), 127.1 (C-4'), 129.2 (C-5'), 129.2 (C-6')。以上数据与 [22] 文献一致, 鉴定该化合物 9 为 8-氯-6-羟基-2-(2-苯乙基) 色酮。

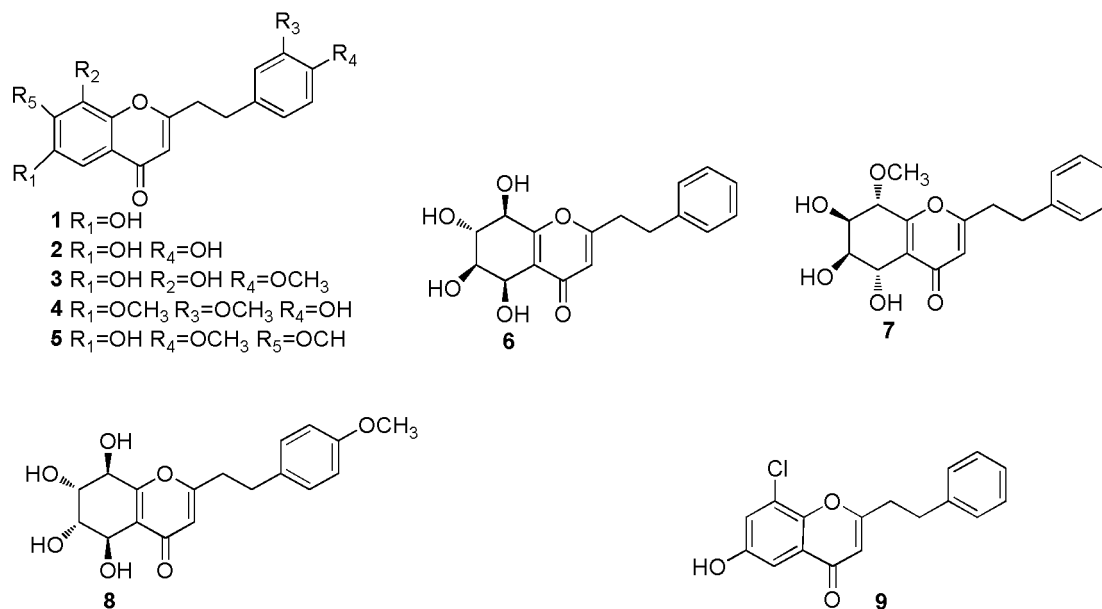


图 1 柳叶拟沉香中 9 个化合物的化学分子式结构

Fig. 1 Molecular formulas of 9 chemical compounds

2.2 活性检测 采用 Elman 法^[25]测定化合物 1~9 的乙酰胆碱酯酶抑制活性。待测样品均用 DMSO 进行溶解。取 110 μL 磷酸缓冲液 (pH 8.0), 10 μL 待测样品 ($50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 40 μL 乙酰胆碱酯酶 ($0.02 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 于 96 孔板中, 温育 20 min (30°C), 反应体系总共 200 μL , 其中包括 DTNB ($2.48 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和碘化硫代乙酰胆碱 ($1.81 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 等体积混合液 20 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 $0.08 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 阴性对照为 DMSO, 反应终浓度为 0.1%, 实验 3 次重复。按照 $(E - S) / E \times 100\%$ 来计算化合物对乙酰胆碱酯酶的抑制率 (E 为阴性对照平均吸光值, S 为待测样品的平均吸光值)。测试结果 (表 1) 表明, 化合物 2, 4, 8, 9 对乙酰胆碱酯酶具有一定的抑制活性。

表 1 乙酸乙酯萃取物与化合物 1~9 的乙酰胆碱酯酶抑制活性

Tab. 1 AChE inhibitory activity of EtOAc extract and compounds 1~9 at $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$			
样品 Sample	抑制率/% Inhibition ratio	样品 Sample	抑制率/% Inhibition ratio
1	< 10	7	< 10
2	16.3 ± 0.9	8	19.9 ± 0.9
3	< 10	9	26.9 ± 0.8
4	22.0 ± 0.6	BE	11.4 ± 0.5
5	< 10	他克林 Tacrine	51.0 ± 0.8
6	< 10		

注: BE 为乙酸乙酯萃取物

Note: BE means EtOAc extract

3 讨论

本课题组在前期对柳叶拟沉香化学成分的研究中, 发现并报道了 8 个 flindersia 类型的 2-(2-苯乙基) 色酮类化合物^[24], 笔者在本研究中分离得到了 3 个多羟基取代的 5, 6, 7, 8-四氢-2-(2-苯乙基) 色酮 (6~

8) 和 1 个含有氯取代的 2-(2-苯乙基) 色酮 (9) 迄今为止, 还未见文献报道从柳叶拟沉香中分离得到过这两类 2-(2-苯乙基) 色酮。前人在对沉香属植物所产沉香的研究中发现了大量 5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基) 色酮和少部分含有氯取代的 2-(2-苯乙基) 色酮的存在^[26], 因此, 笔者在柳叶拟沉香所产沉香中对于这两类 2-(2-苯乙基) 色酮成分的发现, 进一步证实了柳叶拟沉香所产沉香与沉香属植物所产沉香在化学成分上具有一定的相似性。这一发现, 不仅丰富了拟沉香属植物所产沉香的化学成分, 也为柳叶拟沉香作为沉香的源植物提供了进一步的科学依据, 同时也为该属植物及其所产沉香的开发和利用提供了一定的理论依据。

参考文献:

- [1] Borris R P, Blaskó G, Cordell G A. Ethnopharmacologic and phytochemical studies of the Thymelaeaceae [J]. J Ethnopharmacol, 1988, 24(1): 41–91.
- [2] Eurlings MCM, Gravendeel B. TrnL-trnF sequence data imply paraphyly of *Aquilaria* and *Gyrinops* (Thymelaeaceae) and provide new perspectives for agarwood identification [J]. Plant Syst Evol, 2005, 254(1/2): 1–12.
- [3] Ito M, Honda G. Taxonomical identification of agarwood-producing species [J]. J Nat Med, 2005, 59(3): 104–112.
- [4] Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2010.
- [5] Cao H X, Liang G Q, Jia Y F, et al. The clinical employment of agarwood on digestive system diseases [J]. China J Clin Res, 2013, 26: 1116–1117.
- [6] Kakino M, Izuta H, Ito T, et al. Agarwood induced laxative effects via acetylcholine receptors on loperamide-induced constipation in mice [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2010, 74: 1550–1555.
- [7] Miyoshi T, Ito M, Kitayama T, et al. Sedative effects of inhaled benzylacetone and structural features contributing to its activity [J]. Biol Pharm Bull, 2013, 36: 1474–1481.
- [8] Zhou F Q, Tian S Y, Pan J L, et al. Contrastive study on the pharmacological action of alcohol extract *Caulis Cinnamomi Camphorae* and *Lignum Aquilaria sinensis* [J]. J. Chin Med, 2013, 28: 1849–1851.
- [9] Chen H, 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: 4884–4896.
- [10] Yadav D K, Mudgal V, Agrawal J, et al. Molecular docking and ADME studies of natural compounds of agarwood oil for topical anti-inflammatory activity [J]. Curr Comput Aided Drug Des, 2013, 9: 360–370.
- [11] Hashim Y Z, Phirdaus A, Azura A. Screening of anticancer activity from agarwood essential oil [J]. Pharmacognosy Res, 2014, 6: 191–194.
- [12] Miniyar P B, Chitre TS, Karve S S, et al. Anti-oxidant activity of ethyl acetate 16 extract of *Aquilaria agallocha* on nitrite-induced methemoglobin formation [J]. Int J Green Pharm, 2008, 2: 43–45.
- [13] Zhang Y L. Anti-hyperlipidemia effect of twenty Tibetan Baweichenxiang powder in clinical [J]. J. Med Pharm Chin Mino, 2013, 5: 5–7.
- [14] Shimada Y, Tominaga T, Konishi T, et al. Studies on the agarwood (Jinko). I. structures of 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives [J]. Chem Pharm Bull, 1982, 30(10): 3791–3795.
- [15] Konishi T, Konoshima T, Shimada Y, et al. Six new 2-(2-phenylethyl) chromones from Agarwood [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50(3): 419–422.
- [16] Liao G, Mei W L, Dong W H, et al. 2-(2-Phenylethyl) chromone derivatives in artificial agarwood from *Aquilaria sinensis* [J]. Fitoterapia, 2016, 110: 38–43.
- [17] Konishi T, Konoshima T, Shimada Y, et al. Six new 2-(2-phenylethyl) chromones from agarwood [J]. Phytochemistry, 2002, 50(3): 419–422.
- [18] Liao G, Mei W L, Dong W H, et al. 2-(2-Phenylethyl) chromone derivatives in artificial agarwood from *Aquilaria sinensis* [J]. Fitoterapia, 2016, 110: 38–43.
- [19] Konishi T, Kiyosawa S, Shimada Y, et al. The structure of AH16, new tetrahydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone from agarwood [J]. Phytochemistry, 1989, 37(5): 1428–1430.
- [20] Lin Y, Qiao L R, Dan X, et al. 2-(2-Phenylethyl) chromones from Chinese Eaglewood [J]. Phytochemistry, 2012, 76: 92–97.
- [21] Konishi T, Iwagoe K, Kiyosawa S, et al. Studies on the Agarwood (Jinko) XI. Structure of dioxan-linked bi-phenylethyl-

- chromone derivative [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39: 1869 – 1870.
- [22] Gao Y H, Liu J M, Lu H X, et al. Two new 2-(2-Phenylethyl) chromen-4-ones from *Aquilaria sinensis* (LOUR.) Gilg [J]. Helvetica Chimica Acta, 2012, 95: 951 – 954.
- [23] 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: 73 – 89.
- [24] 邵杭, 梅文莉, 李薇, 等. 柳叶拟沉香所产沉香的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2015(12): 2046 – 2049.
- [25] Ellman G L, Courtney K D, Andres V J, et al. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity [J]. Biochem Pharmacol, 1961, 7(2): 88 – 95.
- [26] Chen H Q, Wei J H, Yang J S, et al. Chemical Constituents of Agarwood Originating from the Endemic Genus *Aquilaria* Plants [J]. Chem Biodiver, 2012(9): 236 – 250.

Active Acetylcholinesterase Inhibitory Components in *Gyrinops salicifolia*

GUO Fengjuan^{1 2 3}, MEI Wenli^{2 3}, SHAO Hang^{2 3}, DONG Wenhua^{2 3},
LI Wei^{2 3}, GAI Cuijuan^{2 3}, LI Shaopeng¹, DAI Haofu^{2 3}

(1. Hainan University, College of Horticulture and Landscape Architecture, 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, China; 3. Hainan Engineering Research Center of Agarwood, Haikou, Hainan 571101, China)

Abstract: Nine derivatives of 2-(2-phenylethyl) chromone were isolated from the agarwood originating from *Gyrinops salicifolia* by the column chromatography method with ODS, silica gel, Sephadex LH-20, etc., and their structures were then identified by using wave spectroscopy. The compounds were identified by using colorimetry as 6-hydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone (1), 6-hydroxy-2-[2-(4-methoxyphenoxy) ethyl] chromone (2), 6,8-dihydroxy-2-[2-(4-methoxyphenoxy) ethyl] chromone (3), 6-methoxy-2-[2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl) ethyl] chromone (4), (5R, 6R, 7S, 8R)-5,6,7,8-tetrahydro-5,6,7,8-hydroxy-2-(2-phenylethyl)-4-hydrogen-chromone (5), 5 α , 6 β , 7 β , 8 α -trihydroxy-methoxy-2-(2-phenylethyl)-4 hydrogen-chromone (6), 6-hydroxy-7-methoxy-2-[2-(4-methoxyphenoxy) ethyl] chromone (7), (5S, 6S, 7S, 8R)-2-[2-(4-methoxyphenyl) ethyl]-5,6,7,8-tetrahydroxy-5,6,7,8-tetrahydrochromone (8) and 8-chloro-6-hydroxy-2-(2-phenylethyl) chromen-4-one (9). All of the compounds were isolated from agarwood originating from *Gyrinops salicifolia* for the first time. All the chemical constituents above were tested for acetylcholinesterase inhibitory activity using the Ellman method. The result indicated that compounds 2, 4, 8, 9 exhibited inhibitory activities against acetylcholinesterase.

Keywords: *Gyrinops salicifolia*; 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives; AChE inhibitory activity