

## 四瓣崖摩化学成分研究

米承能<sup>1,2,3</sup>, 梅文莉<sup>2,3</sup>, 左文健<sup>2,3</sup>, 蔡彩虹<sup>2,3</sup>, 王昊<sup>2,3</sup>, 李绍鹏<sup>1</sup>, 戴好富<sup>2,3\*</sup><sup>1</sup>海南大学园艺园林学院, 海口 570228; <sup>2</sup>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; <sup>3</sup>海南省黎药资源天然产物研究与利用重点实验室, 海口 571101

**摘要:** 从楝科崖摩属植物四瓣崖摩的树枝中分离得到 14 个化合物, 运用波谱学方法分别鉴定为: 22 $\xi$ -hydroxytirucalla-7, 24-dien-3, 23-dione (**1**)、dymacrin D (**2**)、泽屋萜 (**3**)、 $\alpha$ -菠菜甾醇 (**4**)、8-hydroxy-6-methoxy-3-pentylisocoumarin (**5**)、lichenxanthone (**6**)、10-oxo-isodauc-3-en-15-al (**7**)、(+)-ent-ficusol (**8**)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸甲酯 (**9**)、香草醛 (**10**)、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯 (**11**)、2-羟基-4-甲氧基-6-丙基苯甲酸甲酯 (**12**)、2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸甲酯 (**13**) 和琥珀酸甲酯 (**14**), 以上化合物均为首次从崖摩属植物中分离得到。采用 Ellman 比色法对全部化合物进行活性测试, 结果表明化合物 **11** 对乙酰胆碱酯酶具有抑制活性。

**关键词:** 四瓣崖摩; 化学成分; 乙酰胆碱酯酶

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2015.04.002

Chemical Constituents from *Amoora tetrapetala*MI Cheng-neng<sup>1,2,3</sup>, MEI Wen-li<sup>2,3</sup>, ZUO Wen-jian<sup>2,3</sup>, CAI Cai-hong<sup>2,3</sup>, WANG Hao<sup>2,3</sup>, LI Shao-peng<sup>1</sup>, DAI Hao-fu<sup>2,3\*</sup><sup>1</sup>Hainan University, College of Horticulture, Haikou 570228, China; <sup>2</sup>Key Laboratory of Biology and Genetic Resources of Tropical Crops, Ministry of Agriculture, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences; <sup>3</sup>Hainan Key laboratory for research and development of natural products from Li folk medicine, Haikou 571101, China

**Abstract:** Fourteen compounds were isolated from the branches of *Amoora tetrapetala* and structurally identified by spectral analysis. The compounds were identified as 22 $\xi$ -hydroxytirucalla-7, 24-dien-3, 23-dione (**1**), dymacrin D (**2**), zeorin (**3**),  $\alpha$ -spinasterol (**4**), 8-hydroxy-6-methoxy-3-pentylisocoumarin (**5**), lichenxanthone (**6**), 10-oxo-isodauc-3-en-15-al (**7**), (+)-ent-ficusol (**8**), 3-methoxy-4-hydroxybenzoate (**9**), vanillin (**10**), methyl 2,4-hydroxy-3,6-dimethylbenzoate (**11**), methyl 2-hydroxy-4-methoxy-6-propylbenzoate (**12**), methyl 2,4-dihydroxy-6-methylbenzoate (**13**) and methyl hydrogen succinate (**14**). All the compounds were isolated from this genus for the first time. All chemical constituents were tested for acetylcholinesterase inhibitory activity using the Ellman colorimetric method. The results indicated that compound **11** exhibited inhibitory activity against acetylcholinesterase.

**Key words:** *Amoora tetrapetala*; chemical constituents; acetylcholinesterase inhibitory activity

四瓣崖摩 (*Amoora tetrapetala* Pellegr) 是楝科 (Meliaceae) 崖摩属 (*Amoora*) 植物。崖摩属植物全世界约 25 ~ 30 种, 主要分布于印度、马来半岛一带, 自印度至伊里安岛。我国产 6 ~ 7 种, 见于西南和华南地区<sup>[1]</sup>。四瓣崖摩为越南及我国滇、黔、桂、粤广布外, 其余多为区域特有或狭域特有, 多分布于季雨林或雨林中<sup>[2]</sup>。文献报道同属植物铁椏 (*Amoora tsangii* Merr.) 的枝和干在民间常用来杀虫<sup>[3]</sup>, 其树

皮煎汁可驱虱<sup>[4]</sup>; 四瓣崖摩乙醇提取物对小菜蛾成虫的产卵忌避作用明显<sup>[5]</sup>, 但对其化学成分的研究报道较少。为进一步研究和利用崖摩属植物, 本课题组对四瓣崖摩树枝进行化学成分研究, 从中分离鉴定出 14 个化合物, 运用波谱学方法分别鉴定为: 22 $\xi$ -hydroxytirucalla-7, 24-dien-3, 23-dione (**1**)、dymacrin D (**2**)、泽屋萜 (**3**)、 $\alpha$ -菠菜甾醇 (**4**)、8-hydroxy-6-methoxy-3-pentylisocoumarin (**5**)、lichenxanthone (**6**)、10-oxo-isodauc-3-en-15-al (**7**)、(+)-ent-ficusol (**8**)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸甲酯 (**9**)、香草醛 (**10**)、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯 (**11**)、2-羟基-4-甲氧基-6-丙基苯甲酸甲酯 (**12**)、2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸甲酯 (**13**) 和琥珀酸甲酯 (**14**)。以上化合物

收稿日期: 2014-11-11 接受日期: 2015-01-26

基金项目: 公益性行业 (农业) 科研专项 (201303117); 海南省科技成果转化示范推广专项 (CGSF2011003); 海南省中药现代化专项 (ZY201408); 海南省产学研一体化专项 (CXY20130044)

\* 通讯作者 Tel: 86-898-66961869; E-mail: daihaofu@itbb.org.cn

均为首次从崖摩属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

薄层层析硅胶和柱色谱硅胶(200~300目)和硅胶H为青岛海洋化工厂产品;Sephadex LH-20为Merck公司产品;ODS(20~45 μm)为Fuji公司产品;MS谱在Autospec-3000质谱仪上测定;NMR用Bruker AV-500型超导核磁仪测定,以TMS为内标;旋光仪为Rudolph Research Analytical生产的Rudolph Autopol III polarimeter型旋光仪;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;ELX-800酶标仪购自美国宝特公司;超净工作台为上海博讯实业有限公司医疗设备厂。

四瓣崖摩树枝于2013年9月采集于海南省白沙县,经中国热带农业科学院热带生物技术研究所刘寿柏博士鉴定为四瓣崖摩 *Amoora tetrapetala* Pellegr., 凭证标本(SBYM201309)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

## 2 提取与分离

四瓣崖摩树枝(7.5 kg)用95%乙醇室温浸取三次,每次7 d,减压浓缩,得乙醇提取物315.8 g,将提取物分散于水中成悬浊液,用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,得石油醚萃取物35.0 g,乙酸乙酯萃取物75.8 g,正丁醇萃取物31.8 g。乙酸乙酯部分采用硅胶(硅胶H)减压柱,以石油醚-乙酸乙酯(0:1~1:0)梯度洗脱,分段收集得到8个流分(Fr. 1~8)。Fr. 2(1.2 g)经ODS(甲醇-水3:1~1:0)梯度洗脱,得8个流分(Fr. 2-1~Fr. 2-8)。Fr. 2-2(69.0 mg)经反复硅胶柱(200~300目)色谱,得化合物**12**(23.4 mg)、**6**(1.8 mg);Fr. 2-3(56.2 mg)经Sephadex LH-20(氯仿-甲醇1:1),得到化合物**5**(1.2 mg)。Fr. 3(5.2 g)经ODS(甲醇-水1:1~1:0)梯度洗脱,得到20个流分(Fr. 3-1~Fr. 3-20)。再经过反复Sephadex LH-20(氯仿-甲醇1:1)色谱以及硅胶柱色谱得到化合物**10**(7.1 mg)、**9**(3.1 mg)、**11**(208.0 mg)、**7**(5.1 mg)、**4**(6.3 mg)、**2**(56.6 mg)、**1**(4.2 mg)、**13**(1.4 mg)。Fr. 4(13.6 g)经ODS(甲醇-水1:1~1:0)梯度洗脱,得到10个流分(Fr. 4-1~Fr. 4-10)。Fr. 4-5(62.8 mg)经Sephadex LH-20(氯仿-甲醇1:1)色谱,结晶得到化合物**3**(14.7 mg)。Fr. 5(19.8 g)经ODS(甲醇-水3:7~1:0)梯

度洗脱,得到18个流分(Fr. 5-1~Fr. 5-18)。再经过反复的Sephadex LH-20(氯仿-甲醇1:1)色谱以及硅胶柱色谱得到化合物**14**(9.9 mg)、**8**(12.5 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物**1** 白色针晶;  $[\alpha]_D^{25} + 37$  ( $c$  0.3,  $\text{CHCl}_3$ ); ESI-MS  $m/z$  477  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 453  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合NMR谱和ESI-MS数据推断分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 6.35 (1H, m, H-24), 5.36 (1H, m, H-7), 4.16 (1H, m, H-22), 2.74 (2H, dd,  $J = 5.5, 14.6$  Hz, H-2), 2.18 (3H, d,  $J = 0.8$  Hz, H-27), 1.96 (1H, m, H-1a), 1.41 (1H, m, H-1b), 1.95 (3H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-26), 1.82 (1H, m, H-20), 1.10 (3H, s, H-30), 1.08 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-28), 1.00 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, s, H-18), 0.64 (3H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-21);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 39.0 (C-1), 35.3 (C-2), 215.3 (C-3), 48.2 (C-4), 53.0 (C-5), 25.0 (C-6), 118.8 (C-7), 146.7 (C-8), 49.8 (C-9), 35.7 (C-10), 18.9 (C-11), 34.4 (C-12), 44.0 (C-13), 52.2 (C-14), 34.7 (C-15), 28.0 (C-16), 50.0 (C-17), 13.0 (C-18), 21.8 (C-19), 40.0 (C-20), 12.6 (C-21), 79.5 (C-22), 201.2 (C-23), 120.4 (C-24), 158.9 (C-25), 25.1 (C-26), 21.1 (C-27), 28.3 (C-28), 22.3 (C-29), 27.8 (C-30)。以上波谱数据与文献<sup>[6]</sup>对照基本一致,故鉴定为22 $\xi$ -hydroxytirucalla-7,24-dien-3,23-dione。

化合物**2** 白色针状结晶;  $[\alpha]_D^{25} - 36$  ( $c$  1,  $\text{CHCl}_3$ ); ESI-MS  $m/z$  461  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 437  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合NMR谱和ESI-MS数据推断分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.06 (1H, s, H-24), 5.31 (1H, br s, H-7), 2.76 (1H, m, H-2a), 2.27 (1H, m, H-2b), 2.47 (1H, m, H-22a), 2.10 (1H, m, H-22b), 2.29 (1H, m, H-9), 2.14 (3H, s, H-27), 1.89 (3H, s, H-26), 1.12 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-28), 1.01 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, d,  $J = 6.3$  Hz, H-21), 0.86 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C}$  MNR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 38.6 (C-1), 35.0 (C-2), 217.0 (C-3), 48.0 (C-4), 53.3 (C-5), 24.5 (C-6), 118.0 (C-7), 145.9 (C-8), 48.5 (C-9), 35.1 (C-10), 18.3 (C-11), 33.6 (C-

12), 43.7 (C-13), 51.4 (C-14), 34.1 (C-15), 28.5 (C-16), 52.4 (C-17), 22.1 (C-18), 12.9 (C-19), 33.6 (C-20), 19.5 (C-21), 51.7 (C-22), 201.6 (C-23), 124.4 (C-24), 154.9 (C-25), 27.8 (C-26), 20.8 (C-27), 24.7 (C-28), 21.7 (C-29), 27.5 (C-30)。以上波谱数据与文献<sup>[7]</sup>对照基本一致,故鉴定为 dymacrin D。

**化合物 3** 白色粉末;ESI-MS  $m/z$  467 [M + Na]<sup>+</sup>, 443 [M-H]<sup>-</sup>;结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 3.96 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, 6-OH), 3.90 (1H, s, 22-OH), 3.73 (2H, m, H-6), 2.08 (1H, m, H-21), 1.92 (1H, s, H-16a), 1.55 (1H, s, H-16b), 1.61 (1H, m, H-20a), 1.43 (1H, m, H-20b), 1.56 (1H, m, H-1a), 0.77 (1H, m, H-1b), 1.49 (1H, m, H-2a), 1.31 (1H, m, H-2b), 1.46 (1H, s, H-11a), 1.22 (1H, m, H-11b), 1.42 (1H, s, H-19a), 0.84 (1H, m, H-19b), 1.41 (1H, s, H-12a), 1.34 (1H, s, H-12b), 1.40 (2H, m, H-7), 1.37 (1H, s, H-15a), 1.13 (1H, s, H-15b), 1.36 (1H, m, H-3a), 1.17 (1H, m, H-3b), 1.35 (1H, s, H-13), 1.34 (1H, s, H-17), 1.24 (1H, m, H-9), 1.10 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-24), 0.90 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, s, H-25), 0.71 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-5), 0.69 (3H, s, H-28); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 38.9 (C-1), 18.2 (C-2), 44.8 (C-3), 33.5 (C-4), 60.2 (C-5), 66.8 (C-6), 44.8 (C-7), 42.3 (C-8), 49.5 (C-9), 38.8 (C-10), 20.8 (C-11), 23.8 (C-12), 49.1 (C-13), 41.6 (C-14), 34.1 (C-15), 21.4 (C-16), 54.0 (C-17), 43.8 (C-18), 41.1 (C-19), 26.3 (C-20), 50.5 (C-21), 71.9 (C-22), 36.8 (C-23), 22.2 (C-24), 17.1 (C-25), 18.2 (C-26), 17.0 (C-27), 16.1 (C-28), 29.0 (C-29), 31.0 (C-30)。以上波谱数据与文献<sup>[8]</sup>对照基本一致,故鉴定为泽屋蕈(zeorin)。

**化合物 4** 白色针晶;ESI-MS  $m/z$  435 [M + Na]<sup>+</sup>, 411 [M-H]<sup>-</sup>;结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.16 (1H, s, H-7), 5.14 (1H, m, H-22), 5.02 (1H, m, H-23), 3.60 (1H, m, H-3), 1.53 (1H, s, OH), 1.02 (3H, m), 0.85 (3H, m), 0.81 (6H, d, *J* = 7.3 Hz), 0.80 (3H, s), 0.55 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C NMR

(125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.3 (C-1), 31.6 (C-2), 71.2 (C-3), 38.1 (C-4), 40.4 (C-5), 29.8 (C-6), 117.6 (C-7), 139.7 (C-8), 49.6 (C-9), 34.4 (C-10), 21.7 (C-11), 39.6 (C-12), 43.4 (C-13), 55.3 (C-14), 23.2 (C-15), 28.7 (C-16), 56.0 (C-17), 12.2 (C-18), 13.2 (C-19), 41.0 (C-20), 21.3 (C-21), 138.3 (C-22), 129.6 (C-23), 51.4 (C-24), 32.0 (C-25), 19.1 (C-26), 21.5 (C-27), 25.6 (C-28), 12.4 (C-29)。以上波谱数据与文献<sup>[9]</sup>对照基本一致,故鉴定为 α-菠菜甾醇(α-spinasterol)。

**化合物 5** 无色针晶;ESI-MS  $m/z$  285 [M + Na]<sup>+</sup>, 261 [M-H]<sup>-</sup>;结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 11.15 (1H, s, 8-OH), 6.47 (1H, s, H-4), 6.54 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-5), 6.46 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-7), 3.90 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 2.53 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 1.69 (2H, m, H-2'), 1.38 (2H, m, H-3'), 1.36 (2H, m, H-4'), 0.90 (3H, m, 5'-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 167.9 (C-1), 159.0 (C-3), 104.7 (C-4), 140.8 (C-4a), 101.8 (C-5), 167.1 (C-6), 100.9 (C-7), 164.4 (C-8), 100.5 (C-8a), 56.3 (OCH<sub>3</sub>), 33.6 (C-1'), 27.2 (C-2'), 31.8 (C-3'), 23.0 (C-4'), 14.2 (C-5')。以上波谱数据与文献<sup>[10]</sup>对照基本一致,故鉴定为 8-hydroxy-6-methoxy-3-pentylisocoumarin。

**化合物 6** 浅黄色结晶;ESI-MS  $m/z$  309 [M + Na]<sup>+</sup>, 285 [M-H]<sup>-</sup>;结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 13.39 (1H, s, 1-OH), 6.69 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-5), 6.67 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-7), 6.33 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-4), 6.30 (1H, d, *J* = 2.3 Hz, H-2), 3.89 (3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.87 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 2.85 (3H, s, 8-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 163.9 (C-1), 96.9 (C-2), 166.0 (C-3), 92.2 (C-4), 98.6 (C-5), 163.9 (C-6), 115.6 (C-7), 143.6 (C-8), 182.6 (C-9), 157.1 (C-4a), 159.6 (C-4b), 113.1 (C-8a), 104.3 (C-8b), 55.9 (3-OCH<sub>3</sub>), 55.8 (6-OCH<sub>3</sub>), 23.6 (CH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献<sup>[11]</sup>对照基本一致,故鉴定为 lichenxanthone。

**化合物 7** 无色油状物;ESI-MS  $m/z$  257 [M + Na]<sup>+</sup>, 233 [M-H]<sup>-</sup>;结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) δ: 9.39 (1H, s, H-15), 6.80 (1H, d, *J*

= 5.5 Hz, H-4), 1.69 (1H, m, H-11), 1.34 (3H, s, H-14), 0.95 (3H, s, H-12), 0.94 (3H, s, H-13);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 27.6 (C-1), 20.0 (C-2), 144.9 (C-3), 159.6 (C-4), 53.6 (C-5), 56.1 (C-6), 35.8 (C-7), 39.6 (C-8), 60.3 (C-9), 211.6 (C-10), 33.3 (C-11), 19.9 (C-12), 22.2 (C-13), 25.1 (C-14), 193.3 (C-15)。以上波谱数据与文献<sup>[12]</sup>对照基本一致,故鉴定为 10-oxo-isodauc-3-en-15-al。

**化合物 8** 白色针状结晶;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 129$  (c 0.02,  $\text{CHCl}_3$ ); ESI-MS  $m/z$  249  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 225  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 6.92 (1H, m, H-2'), 6.75 (1H, m, H-6'), 6.77 (1H, m, H-5'), 4.04 (1H, m, H-3b), 3.82 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.70 (1H, dd,  $J = 3.4, 8.5$  Hz, H-2), 3.67 (1H, m, H-3a), 3.63 (3H, s, 1'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 174.0 (C-1), 55.0 (C-2), 65.3 (C-3), 128.6 (C-1'), 112.5 (C-2'), 148.3 (C-3'), 146.9 (C-4'), 115.8 (C-5'), 121.5 (C-6'), 51.9 (1-OCH<sub>3</sub>), 56.2 (3'-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献<sup>[13]</sup>对照基本一致,故鉴定为 (+)-ent-ficusol。

**化合物 9** 无色油状物; ESI-MS  $m/z$  205  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 181  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.63 (1H, dd,  $J = 1.7, 8.3$  Hz, H-6), 7.55 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-2), 6.94 (1H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-5), 3.96 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3.89 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 122.4 (C-1), 111.8 (C-2), 150.1 (C-3), 146.3 (C-4), 114.2 (C-5), 124.3 (C-6), 167.0 (C-7), 52.1 (COOCH<sub>3</sub>), 56.2 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献<sup>[14]</sup>对照基本一致,故鉴定为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸甲酯 (3-methoxy-4-hydroxybenzoate)。

**化合物 10** 棕黄色油状物; ESI-MS  $m/z$  175  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 151  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 Hz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.82 (1H, s, CHO), 7.43 (1H, m, H-6), 7.42 (1H, s, H-2), 7.04 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5), 6.22 (1H, s, OH), 3.96 (3H, s, OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 130.0 (C-1), 108.9 (C-2), 147.3 (C-3), 151.8 (C-4), 114.5 (C-5), 127.7 (C-6), 191.1

(CHO), 56.3 (OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献<sup>[15]</sup>对照基本一致,故鉴定为香草醛 (vanillin)。

**化合物 11** 无色针晶; ESI-MS  $m/z$  219  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 195  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 12.01 (1H, s, 2-OH), 6.32 (1H, s, H-5), 3.90 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.41 (3H, s, 6-CH<sub>3</sub>), 2.03 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 104.9 (C-1), 160.9 (C-2), 109.5 (C-3), 164.1 (C-4), 111.4 (C-5), 140.6 (C-6), 173.5 (C=O), 52.1 (OCH<sub>3</sub>), 8.1 (3-CH<sub>3</sub>), 24.2 (6-CH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献<sup>[16]</sup>对照基本一致,故鉴定为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯 (methyl 2,4-hydroxy-3,6-dimethylbenzoate)。

**化合物 12** 黄色油状物; ESI-MS  $m/z$  247  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 223  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 11.74 (1H, s, OH), 6.33 (1H, d,  $J = 2.6$  Hz, H-3), 6.28 (1H, d,  $J = 2.6$  Hz, H-5), 3.92 (3H, s, COOCH<sub>3</sub>), 3.79 (3H, s, 4-OCH<sub>3</sub>), 2.82 (2H, t,  $J = 7.7$  Hz, H-1'), 1.55 (2H, m, H-2'), 0.95 (3H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-3');  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 104.7 (C-1), 165.7 (C-2), 98.9 (C-3), 164.0 (C-4), 110.8 (C-5), 147.8 (C-6), 39.0 (C-1'), 25.0 (C-2'), 14.4 (C-3'), 172.1 (C=O), 52.0 (COOCH<sub>3</sub>), 55.4 (4-OCH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献<sup>[17]</sup>对照基本一致,故鉴定为 2-羟基-4-甲氧基-6-丙基苯甲酸甲酯 (methyl 2-hydroxy-4-methoxy-6-propylbenzoate)。

**化合物 13** 棕黄色无定形固体; ESI-MS  $m/z$  205  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 181  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推断分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ ;  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.30 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-3), 6.25 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-5), 3.95 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.51 (3H, s, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 144.1 (C-1), 165.5 (C-2), 101.4 (C-3), 160.5 (C-4), 111.5 (C-5), 105.8 (C-6), 172.3 (C=O), 52.0 (OCH<sub>3</sub>), 24.5 (CH<sub>3</sub>)。以上波谱数据与文献<sup>[18]</sup>对照基本一致,故鉴定为 2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸甲酯 (methyl 2,4-dihydroxy-6-methylbenzoate)。

**化合物 14** 无色油状物; ESI-MS  $m/z$  155  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 131  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; 结合 NMR 谱和 ESI-MS 数据推

断分子式为  $C_5H_8O_4$ ;  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.70 (3H, s,  $OCH_3$ ), 2.67 (2H, m, H-2), 2.63 (2H, m, H-3);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 29.0 (C-2), 28.8 (C-3), 177.6 (COOH), 172.8 (COO-), 52.1 ( $OCH_3$ ); 以上波谱数据与文献<sup>[19]</sup>对照基本一致,故鉴定为琥珀酸甲酯(methyl hydrogen succinate)。

## 4 活性检测

测定化合物抗乙酰胆碱酯酶活性方法参照 Elman<sup>[20]</sup>。待测样品均用 DMSO 进行溶解。取 110  $\mu L$  磷酸缓冲液(pH 8.0), 10  $\mu L$  待测样品(100  $\mu g/mL$ )和 40  $\mu L$  乙酰胆碱酯酶(0.02  $\mu g/mL$ )于 96 孔板中,温育 20 min (30  $^{\circ}C$ ),之后加入 DTNB (2.48 mg/mL)和碘化硫代乙酰胆碱(1.81 mg/mL)等体积混合液 40  $\mu L$ ,反应体系总共 200  $\mu L$ ,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  $\mu g/mL$ ,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)。最终测得阴性对照的平均吸光值为 0.9790,阳性对照的平均吸光值为 0.5618,化合物 **11** 的平均吸光值为 0.7797,可以得到化合物 **11** 对乙酰胆碱酯酶的抑制率为 20.36%,阳性对照(他克林)的抑制率为 42.61%,说明化合物 **11** 对乙酰胆碱酯酶有一定的抑制作用。

## 5 结果与讨论

本文采取多种色谱技术,从四瓣崖摩中分离得到了 14 个化合物,均为首次从崖摩属植物中分离得到。在本次研究中我们发现化合物 **11** 对乙酰胆碱酯酶具有抑制活性,推断该化合物可能具有神经保护的作用。同时,文献报道化合物 **3** 具有抗结核活性和抗 HIV 活性<sup>[8]</sup>,化合物 **6** 对淋巴白血病 P388、胰腺癌细胞 BXPC-3、乳腺癌细胞 MCF-7 等具有良好的抗癌、抗肿瘤活性<sup>[21]</sup>,化合物 **8** 具有抗结核活性<sup>[19]</sup>。研究结果丰富了崖摩属植物化学成分和生物活性的多样性,为研究和利用该属植物提供了科学依据。

### 参考文献

1 Yunnan Institute of Botany (云南植物研究所). Flora Yun-

- nanica (云南植物志). Beijing: Science and Technology Press (北京科学技术出版社), 1977. 231.
- 2 Wu ZY (吴征镒), Lu AM (路安民), Tang YC (汤彦承), et al. Review of the genus China angiosperm families (中国被子植物科属综论). Beijing: Science Press (北京科学出版社), 2003. 746.
- 3 Hou KZ (侯宽昭), Chen DZ (陈德昭). Flora of China (中国植物志). Beijing: Science Press (北京科学出版社), 1997.
- 4 South China Institute of Botany (中国科学院华南植物研究所). Flora Hainanica (海南植物志). Beijing: Science Press (北京科学出版社), 1974. 3, 67.
- 5 Li LF (黎柳锋), Zeng T (曾涛), Wei DW (韦德卫), et al. Effect of different plant extracts on prevention of oviposition in *Plutella xylostella* (L.) adults. *J Southern Agric* (南方农业学报), 2011, 42: 155-157.
- 6 Liang GY, Gray AI, Waterman PC. Tirucallane and oleanane triterpenes from the resin of *Aucoumea klaineana*. *Phytochemistry*, 1988, 27: 2283-2286.
- 7 Mohamad K, Martin MT, Litaudon M, et al. Tirucallane triterpenes from *Dysoxylum macranthum*. *Phytochemistry*, 1999, 52: 1461-1468.
- 8 König GM, Wright AD.  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR and biological activity investigations of four lichen-derived compounds. *Phytochem Anal*, 1999, 10: 279-284.
- 9 Zhao XY (赵晓亚), Sun HD (孙汉董), Wu JZ (吴继洲). Studies on chemical constituents from rhizome of *Impatiens pitzellii* var. *hupehensis*. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30: 584-586.
- 10 Kihampa C, Nkunya MHH, Joseph CC, et al. Anti-mosquito and antimicrobial nor-halimanoids, isocoumarins and an anilinoide from *Tessmannia densiflora*. *Phytochemistry*, 2009, 70: 1233-1238.
- 11 Yang JX (杨建香), Qiu SX (邱声祥), She ZG (佘志刚), et al. Metabolites of mangrove endophytic fungus SK7RN3G1 from south China sea. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2012, 18(21): 95-98.
- 12 Hou L (侯丽), Tang GH (唐贵华), Zhang Y (张于), et al. A new carotane sesquiterpene from *Walsura robusta*. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2013, 11: 84-86.
- 13 Kuo HT, Peng CF, Huang HY, et al. Chemical constituents and antitubercular activity of formosan *Pisonia umbellifera*. *Planta Med*, 2011, 77: 736-741.
- 14 Yoshioka T, Inokuchi T, Fujioka S, et al. Phenolic compounds and flavonoids as plant growth regulators from fruit and leaf of *Vitex rotundifolia*. *Z Naturforsch*, 2004, 59: 509-514.

(下转第 584 页)