

· 化学与分析 ·

白花檵木止血化学成分分析

张武岗^{1,2}, 陈海芳², 邵海华^{1,2}, 冯育林^{1,2*}, 袁友泉^{2*}, 杨世林^{1,2}

(1. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330006;

2. 江西中医药大学, 南昌 330006)

[摘要] 目的:研究白花檵木药材止血活性成分。方法:采用小鼠凝血/出血时间为指标,对白花檵木药材的水,30%乙醇,60%乙醇,80%乙醇,95%乙醇提取物进行止血活性筛选,并经 ODS, Sephadex LH-20, 硅胶等材料柱色谱分离、提纯,根据理化性质及波谱数据鉴定化合物结构。结果:白花檵木药材的不同极性溶剂提取物经小鼠凝血/出血实验,结果显示 60% 醇提取组的凝血时间缩短率和止血时间缩短率相对其他提取物最高,并从中分离到 9 个化合物,分别鉴定为银槲苷(1), 3-*O*-香豆酰奎宁酸(2), 山柰酚-3-*O*- β -D-半乳糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖苷(3), 山柰酚-3-*O*- β -D-半乳糖苷(4), 3-*O*-咖啡酰奎宁酸甲酯(5), 5-*O*-香豆酰奎宁酸(6), 3,5-二咖啡酰奎宁酸(7), 4,5-二咖啡酰奎宁酸(8), 3,4-二咖啡酰奎宁酸(9), 除化合物 1 和 4, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。结论:白花檵木药材 60% 乙醇提取物止血活性较好,而且其中主要是酚酸类成分。

[关键词] 白花檵木; 止血活性; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)05-0047-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017050047

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20161207.1106.004.html>

[网络出版时间] 2016-12-07 11:06

Hemostatic Activity and Ingredients of *Loropetalum chinense*

ZHANG Wu-gang^{1,2}, CHEN Hai-fang², SHAO Hai-hua^{1,2}, FENG Yu-lin^{1,2*},
ZHONG You-quan^{2*}, YANG Shi-lin^{1,2}

(1. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Materia Medica, Nanchang 330006, China; 2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China)

[Abstract] **Objective:** To study the effective hemostatic components of *Loropetalum chinense*. **Method:** With blood coagulation/bleeding time in mice as the primary outcome, the different extract parts (water, 30%, 60%, 80%, and 95% ethanol extracts) were tested for hemostatic activity. The compounds were isolated and purified by various chromatographic methods such as silica gel, ODS, Sephadex LH-20. Their structures were identified according to the physical and chemical properties and spectral data. **Result:** The results showed that 60% ethanol extracts had the shortest blood coagulation/bleeding time, with strongest anticoagulant effect. Nine compounds were isolated from 60% ethanol extracts and identified as tiliroside (1), 3-*O*-coumaroylquinic acid (2), kaempferol-3-*O*- β -galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (3), kaempferol-3-*O*- β -galactopyranoside (4), 5-*O*-coumaroylquinic acid methyl ester (5), 5-*O*-coumaroylquinic acid (6), 3, 5-*O*-diocaffeoylquinic acid (7), 4, 5-*O*-diocaffeoylquinic acid (8), and 3, 4-*O*-diocaffeoylquinic acid (9). All of the compounds except 1

[收稿日期] 20160329(016)

[基金项目] 国家“十一五”科技支撑计划重点项目(2009BAD3B03);江西省博士后科研项目择优资助项目(2012);江西省卫生厅中医药科研计划项目(2012A162);江西中医药大学科研项目(20130226)

[第一作者] 张武岗,博士,副教授,从事天然药物活性成分研究,Tel:0791-87119632,E-mail:zwgchf98@foxmail.com

[通讯作者] *冯育林,博士,教授,从事中药活性成分和质量标准研究,Tel:0791-87119632,E-mail:fengyulin2003@hotmail.com;

*袁友泉,硕士,副教授,从事中药活性成分研究,Tel:0791-87119632,E-mail:912012993@qq.com

and 4 were isolated from the plant for the first time. **Conclusion:** The 60% ethanol extracts of *L. chinense* have strong anticoagulant effect, and phenolic acids act as the main effective hemostatic component.

[**Key words**] *Loropetalum chinense*; hemostatic activity; chemical components

金缕梅科檫木属植物共有 4 种及 1 个变种,我国有 3 种及 1 变种,分别是檫木,红花檫木,大果檫木和大叶檫木,该属中的檫木也称为白花檫木^[1]。依据传统中医及现代医学研究,檫木根、叶、花、果均能入药,具通经活络、收敛止血、清热解毒、止泻等功效。《闽东本草》记载:“性平,味微甘涩”,归经“入肺、脾、胃、大肠四经”^[2];《中国药典》1977 年版(一部)记载具有清热解毒、收敛、止血的功效,用于烧、烫伤,外伤出血、吐血、崩漏、腹泻^[3];《植物名实图考》描述其:“捣烂敷刀刺伤,能止血”^[4]。但目前有关其止血活性的化学成分研究报道较少,为了进一步促进檫木资源的药用作用开发,本文以白花檫木为对象,对其止血活性及化学成分进行了系统研究。

1 材料

薄层色谱硅胶 G, H, GF₂₅₄, 柱色谱硅胶(100 ~ 200, 200 ~ 300, 300 ~ 400 目, 青岛海洋化工厂), HPD400 型大孔吸附树脂(沧州宝恩化工有限公司), Sepa Flash 型硅胶预装柱(1, 2, 12, 40, 200 g, 上海利穗科技), LH-20 型羟丙基葡聚糖凝胶(Sephadex LH-20, Pharmacia Biotech), 反相硅胶 ODS(50 μm, Merck 公司), CHP-20P 小孔树脂凝胶(MCI-gel, 日本三菱公司)。所用试剂均为分析纯。云南白药(云南白药集团股份有限公司, 批号 20061112, 国药准字 Z53020798)。

LC-10AT 型高效液相色谱仪(日本岛津公司), 1100 型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司), Flash 型中压制备液相[利穗科技(苏州)有限公司], LC-300 型制备液相色谱仪(美国 Waters), Triple-TOF 5600 型高分辨质谱仪(配备 ESI 离子源, 美国 AB Sciex 公司), AV-600 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司)。

白花檫木干燥药材采自江西景德镇德宇集团, 经江西中医药大学中药鉴定教研室刘庆华教授鉴定为金缕梅科白花檫木 *Loropetalum chinense* 的干燥枝叶。

清洁级 KM 小鼠, 140 只, 雌雄各半, 体重 16 ~ 20 g, 购于湖南斯莱克景达实验动物有限公司, 合格证号 SCXK(湘)2009-0004。动物适应性在(24 ± 2) °C 恒温, 12 h 光照交替的环境中饲养 3 d, 自由饮食饮水。所有动物实验操作按江西中医药大学动物伦理委员会规定实施(JZYD20120005)。

2 方法和结果

2.1 止血有效部位的筛选

2.1.1 供试品的制备 称取白花檫木药材适量, 粉碎, 过 3 号筛。将粉碎后的药材均匀分成 5 份, 每份 200 g, 分别用 10 倍量的水, 30% 乙醇, 60% 乙醇, 80% 乙醇, 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 1 h, 合并提取液, 滤过, 浓缩, 减压干燥成浸膏, 分别得到不同极性提取物, 备用。

2.1.2 对小鼠凝血时间的影响 取昆明纯种小白鼠 70 只, 雌雄各半, 随机分为 7 组, 每组 10 只。即水提组, 30% 醇提组, 60% 醇提组, 80% 醇提组, 95% 醇提组, 云南白药组(1.5 g · kg⁻¹) 和空白组。各组灌胃给药(0.02 mL · g⁻¹), 每天灌胃 1 次, 连续给药 3 d, 于末次灌胃给药 1 h 后, 用内径为 1 mm 的玻璃毛细管插入小鼠内眦球后静脉丛取血, 至毛细管内充满, 每隔 30 s 折断玻璃毛细管一小段, 检查有无血凝丝出现。计算从玻璃毛细管采血到出现血凝的时间, 即为凝血时间。

2.1.3 对小鼠出血时间的影响 取昆明纯种小白鼠 70 只, 雌雄各半, 随机分为 7 组, 每组 10 只。即水提组, 30% 醇提组, 60% 醇提组, 80% 醇提组, 95% 醇提组, 云南白药组(1.5 g · kg⁻¹) 和空白组。各组灌胃给药(0.02 mL · g⁻¹), 每天灌胃 1 次, 连续给药 3 d, 于末次灌胃给药 1 h 后, 小鼠夹固定, 用手术剪将小鼠尾 1 cm 处剪断, 待血液自行溢出开始计时, 每隔 30 s 用滤纸吸取血滴 1 次, 直至血液自然停止, 即为出血时间。

$$\text{缩短率} = \frac{\text{空白组凝血(出血)时间} - \text{给药组凝血(出血)时间}}{\text{空白组凝血(出血)时间}} \times 100\%$$

2.1.4 统计学分析 所有数据采用 SPSS 13.0 软件分析, 两组间比较用 *t* 检验, 多组间比较采用单因素方差分析。

2.1.5 筛选结果 由见表 1 可知, 小鼠口服给药 3 d 后, 所有提取物凝血时间和出血时间均有所缩短, 与空白组比较, 30% 醇提组和 60% 醇提组有显著性差异, 60% 醇提组的凝血时间缩短率和止血时间缩短率相对其他提取物最高; 同时云南白药组也明显缩短了凝血时间和止血时间, 有显著性差异。

2.2 提取与分离^[5-6] 取白花檫木药材 17 kg, 粉碎, 以 60% 乙醇 8 倍量回流提取 3 次, 每次 2 h, 合

表 1 不同提取部位对小鼠凝血/出血时间的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 10$)

Table 1 Effect of different parts on coagulation and bleeding time in mice ($\bar{x} \pm s, n = 10$)

组别	给药剂量 /g·kg ⁻¹	凝血		出血	
		凝血时间/s	缩短率/%	出血时间/min	缩短率/%
空白	-	177.41 ± 53.7	-	19.3 ± 6.43	-
水提	4.5	171.33 ± 39.8	3.43	18.82 ± 7.47	2.49
30% 醇提	4.5	118.47 ± 46.0 ¹⁾	33.22	14.11 ± 7.45 ¹⁾	26.89
60% 醇提	4.5	113.60 ± 50.4 ¹⁾	35.97	12.09 ± 8.72 ¹⁾	37.36
80% 醇提	4.5	126.68 ± 48.4	28.59	17.49 ± 4.98	9.38
95% 醇提	4.5	134.49 ± 45.7	24.19	18.36 ± 9.26	4.87
云南白药	0.6	91.43 ± 49.9 ¹⁾	48.46	10.60 ± 5.75 ¹⁾	45.08

注: ¹⁾与空白组比较 $P < 0.05$ 。

并提取液,回收溶剂,减压干燥。提取物采用 HPD400 大孔树脂进行分离纯化,得水洗脱物,10% 乙醇洗脱物,70% 乙醇洗脱物及 95% 乙醇洗脱物。70% 乙醇洗脱物 (516.2 g), 甲醇溶解,100 ~ 200 目硅胶拌样后进行减压硅胶 (300 ~ 400 目) 柱色谱,乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱 (1:0 ~ 1:1), 得 10 个流分。取 Fr. A (98.75 g) 经聚酰胺柱色谱分离,乙酸乙酯-甲醇梯度洗脱 (1:0 ~ 1:1) 得流分 8 份。各流分再反复经 ODS, MCI-gel 柱色谱, HPLC 制备, 得化合

物 1。取 Fr. B (43.54 g) 经 MCI-gel 柱色谱, 甲醇水梯度洗脱, 得流分 11 份。各流分反复经 ODS, Sephadex LH-20 柱色谱, 得化合物 2, 3, 4。取 Fr. C (35.04 g) 经 MCI-gel 柱色谱, 甲醇水梯度洗脱, 得流分 8 份。各流分再反复经 ODS, Sephadex LH-20 柱色谱, HPLC 制备, 得化合物 5 和 6。Fr. D (38.85 g) 经 MCI-gel 柱色谱, 甲醇水梯度洗脱, 得流分 8 份。各流分反复经 ODS 柱色谱, 甲醇水梯度洗脱, 得化合物 7, 8, 9。见图 1。

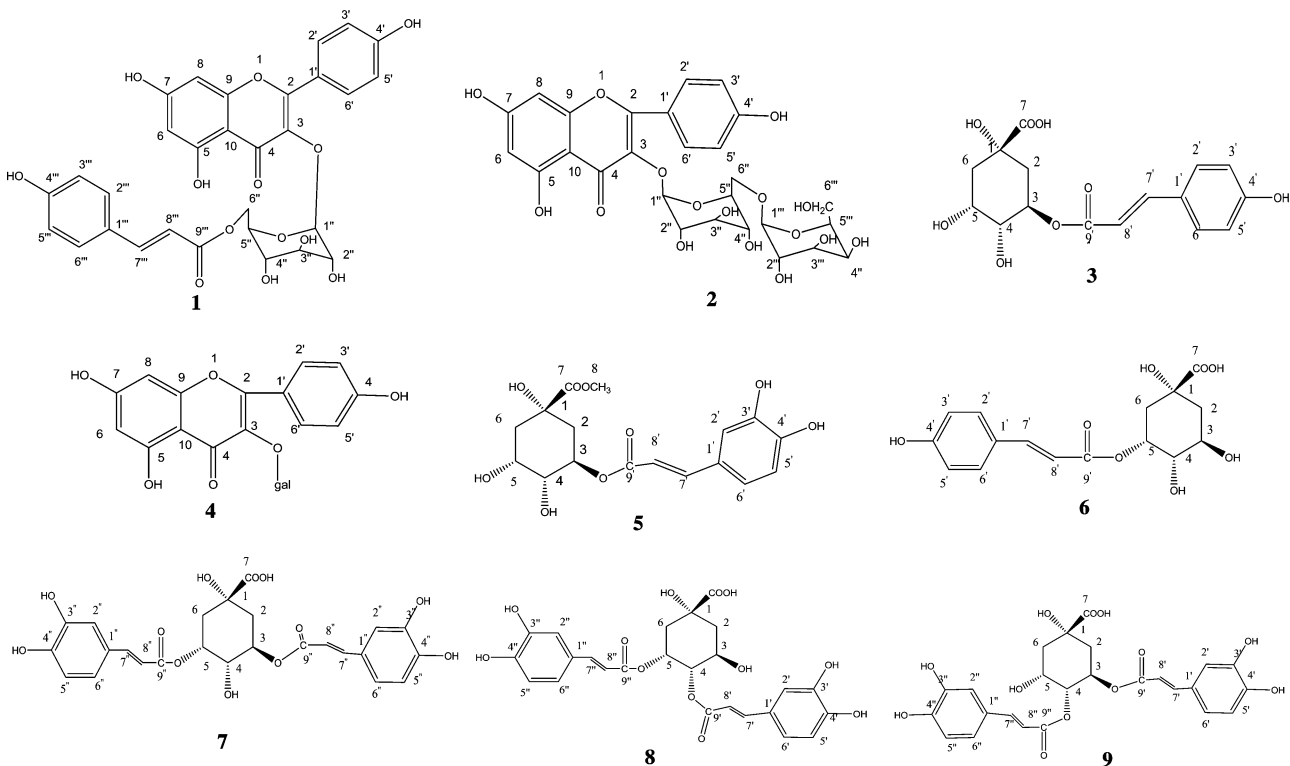


图 1 化合物 1~9 结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-9

化合物 1 黄色粉末,可溶于甲醇,盐酸镁粉反应阳性。ESI-MS m/z 593 [M - H]⁻, 447, 285, 269。苷元部分: ¹H-NMR (600 MHz, DMSO) δ : 6.16

(1H, d, $J = 2$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J = 2$ Hz, H-8), 8.00 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.23 (1H, d, $J =$

7.2 Hz, H-1''), 3.37 ~ 3.41 (2H, m, H-2''-5''), 4.28 (1H, dd, $J = 2, 12$ Hz, Ha-6''), 4.04 (1H, dd, $J = 6.4, 12$ Hz, Hb-6''), 7.35 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2''', 6'''), 6.79 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3''', 5'''), 7.37 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7'''), 6.11 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO) δ : 156.92 (C-2), 133.55 (C-3), 177.88 (C-4), 161.63 (C-5), 99.23 (C-6), 164.63 (C-7), 94.14 (C-8), 156.83 (C-9), 104.36 (C-10), 121.24 (C-1'), 131.29 (C-2', 6'), 115.56 (C-3', 5'), 160.26 (C-4'), 101.45 (C-1''), 74.60 (C-2''), 76.71 (C-3''), 70.45 (C-4''), 74.71 (C-5''), 63.44 (C-6''), 125.41 (C-1'''), 130.61 (C-2''', 6'''), 116.23 (C-3''', 5'''), 160.26 (C-4'''), 145.06 (C-7'''), 114.12 (C-8'''), 166.63 (C-9'''). 该化合物 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献[7]数据对照基本一致,故该化合物为银椴苷。

化合物2 白色针状结晶(甲醇), Molish反应呈阴性,三氯化铁显色为蓝色,溴甲酚绿反应呈阳性。ESI-MS m/z 337 [M - H]⁻, 191 [M - H - 146]⁻, 163 [M - H - 174]⁻。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO) δ : 1.98 (2H, m, H₂-2), 5.09 (1H, m, H-3), 3.57 (1H, m, H-4), 3.94 (1H, m, H-5), 2.00 (2H, m, H₂-6), 7.50 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 7.53 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.28 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO) δ : 74.01 (C-1), 37.66 (C-2), 71.34 (C-3), 70.97 (C-4), 68.67 (C-5), 36.85 (C-6), 175.38 (C-7), 125.64 (C-1'), 130.73 (C-2', 6'), 116.24 (C-3', 5'), 160.25 (C-4'), 145.00 (C-7'), 115.00 (C-8'), 166.26 (C-9')。该化合物 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献[8]数据对照基本一致,故该化合物为3-O-香豆酰奎宁酸。

化合物3 橙色粉末, 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish反应均呈阳性。ESI-MS m/z 609 [M - H]⁻, 447, 285, 269。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO) δ : 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.79 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 8.06 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 5.48 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, glc-H-1''), 5.08 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, gal-H-1'), 3.084 ~ 4.257 (m, sugar-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO) δ : 156.52 (C-2), 134.03 (C-3), 178.15 (C-4), 161.36 (C-5), 99.87 (C-6), 163.35 (C-7), 95.00 (C-8), 157.33 (C-9), 105.21 (C-10), 121.30 (C-1'), 131.44 (C-2', 6'), 115.63

(C-3', 5'), 160.60 (C-4'), 101.32 (C-1''), 74.73 (C-2''), 73.61 (C-3''), 70.32 (C-4''), 78.01 (C-5''), 68.02 (C-6''), 106.18 (C-1'''), 73.61 (C-2'''), 77.69 (C-3'''), 71.58 (C-4'''), 80.37 (C-5'''), 61.28 (C-6''')。该化合物 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献[9]数据对照基本一致,故该化合物为山柰酚-3-O- β -D-半乳糖糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖苷。

化合物4 淡黄色粉末, 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish反应均呈阳性。ESI-MS m/z 447 [M - H]⁻, 285, 269, 255。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO) δ : 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.44 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 8.08 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, $J = 8.9$ Hz, H-3', 5'), 5.40 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.29 ~ 3.67 (6H, m, H-2''-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO) δ : 156.86 (C-2), 133.73 (C-3), 178.03 (C-4), 161.70 (C-5), 99.17 (C-6), 164.60 (C-7), 94.14 (C-8), 159.61 (C-9), 104.45 (C-10), 121.36 (C-1'), 131.46 (C-2', 6'), 115.54 (C-3', 5'), 160.43 (C-4'), 102.16 (C-1''), 71.69 (C-2''), 73.59 (C-3''), 68.37 (C-4''), 76.26 (C-5''), 60.68 (C-6'')。该化合物 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献[10]数据对照基本一致,故该化合物为山柰酚-3-O- β -D-半乳糖苷。

化合物5 浅黄色树脂状物(甲醇), Molish反应呈阴性,三氯化铁显色为蓝色,溴甲酚绿反应呈阳性。ESI-MS m/z 367 [M - H]⁻, 191, 179, 173, 161, 135。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO) δ : 2.20 (2H, m, H-2), 5.29 (1H, m, H-3), 3.75 (1H, m, H-4), 4.15 (1H, m, H-5), 2.22 (2H, m, H-6), 3.71 (3H, s, H-8), 7.05 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.96 (1H, dd, $J = 1.9, 8.1$ Hz, H-6'), 7.53 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.22 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'); $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO) δ : 74.47 (C-1), 36.67 (C-2), 71.21 (C-3), 70.73 (C-4), 68.96 (C-5), 36.44 (C-6), 174.05 (C-7), 51.59 (C-8), 126.28 (C-1'), 113.77 (C-2'), 145.48 (C-3'), 148.30 (C-4'), 115.18 (C-5'), 121.59 (C-6'), 145.80 (C-7'), 113.70 (C-8'), 166.91 (C-9')。该化合物 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献[11]数据对照基本一致,故该化合物为3-O-咖啡酰奎宁酸甲酯。

化合物6 白色针状结晶(甲醇), Molish反应呈阴性,三氯化铁显色为蓝色,溴甲酚绿反应呈阳性。ESI-MS m/z 337 [M - H]⁻, 191, 173, 163, 145,

119。¹H-NMR (600 MHz, DMSO)。奎宁酸部分:¹H-NMR (600 MHz, DMSO) δ : 2.07 (2H, m, H₂-2), 4.19 (1H, m, H-3), 3.75 (1H, m, H-4), 5.36 (1H, m, H-5), 2.24 (2H, m, H₂-6); ¹³C-NMR (151 MHz, DMSO) δ : 74.75 (C-1), 37.39 (C-2), 72.08 (C-3), 70.61 (C-4), 69.89 (C-5), 36.84 (C-6), 175.63 (C-7); 香豆酰基部分:¹H-NMR (601 MHz, DMSO) δ : 7.47 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 7.64 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'); ¹³C-NMR (151 MHz, DMSO) δ : 125.87 (C-1'), 129.80 (C-2', 6'), 115.42 (C-3', 5'), 159.87 (C-4'), 145.30 (C-7'), 113.97 (C-8'), 167.25 (C-9')。该化合物¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献[11]数据对照基本一致,确定该化合物为5-*O*-香豆酰奎宁酸。

化合物7 浅黄色树脂状物(甲醇), Molish 反应呈阴性,三氯化铁显色为蓝色,溴甲酚绿反应呈阳性。ESI-MS m/z 515 [M - H]⁻, 353, 191, 173, 145, 179, 161, 135。¹H-NMR (600 MHz, DMSO) δ : 1.97 (2H, m, H-2), 5.20 (2H, m, H-3, 5), 3.84 (1H, m, H-4), 2.15 (2H, m, H-6), 7.06 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.04 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2''), 6.78 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5''), 7.00 (2H, m, H-6', 6''), 7.48 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.45 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 6.25 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8'), 6.16 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''); ¹³C-NMR (151 MHz, DMSO) δ : 73.90 (C-1), 37.95 (C-2), 66.62 (C-3), 73.58 (C-4), 68.10 (C-5), 37.42 (C-6), 175.11 (C-7), 125.91 (C-1'), 125.91 (C-1''), 115.33 (C-2'), 115.33 (C-2''), 146.05 (C-3'), 146.02 (C-3''), 148.95 (C-4'), 148.93 (C-4''), 116.26 (C-5'), 116.20 (C-5''), 121.95 (C-6'), 121.84 (C-6''), 145.97 (C-7'), 145.97 (C-7''), 114.33 (C-8'), 114.06 (C-8''), 166.44 (C-9'), 165.99 (C-9'')。该化合物¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献[12]数据对照基本一致,确定该化合物为3,5-二咖啡酰奎宁酸。

化合物8 浅黄色树脂状物(甲醇), Molish 反应呈阴性,三氯化铁显色为蓝色,提示结构中具有酚羟基存在,溴甲酚绿反应呈阳性,提示分子中有游离的羧基存在。ESI-MS m/z 515 [M - H]⁻, 353, 191, 173, 145, 179, 161, 135。在¹H-NMR 中, δ : 7.03

(1H, d, $J = 1.9$ Hz), 7.02 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 6.76 (1H, d, $J = 7.9$ Hz), 6.75 (1H, d, $J = 7.9$ Hz), 6.95 (2H, m), 7.49 (1H, d, $J = 15.8$ Hz), 6.24 (1H, d, $J = 15.8$ Hz), 7.43 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 6.15 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 5.36 (2H, m), 4.97 (2H, m), 4.19 (1H, m), 2.11 (2H, m), 1.91 (2H, m); ¹³C-NMR (151 MHz, DMSO) δ : 166.44, 165.99, 145.97, 145.97, 114.33, 114.06, 125.91, 125.91, 115.33, 115.33, 146.05, 146.02, 148.95, 148.93, 116.26, 116.20, 121.95, 121.84, 37.42, 37.95, 66.62, 68.10, 73.58, 73.90, 175.11。该化合物¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献[13]数据对照基本一致,确定该化合物为4,5-二咖啡酰奎宁酸。

化合物9 浅黄色树脂状物(甲醇), Molish 反应呈阴性,三氯化铁显色为蓝色,溴甲酚绿反应呈阳性。ESI-MS m/z 515 [M - H]⁻, 353, 191, 173, 145, 179, 161, 135。¹H-NMR (600 MHz, DMSO) δ : 1.96 (2H, m, H-2), 5.41 (1H, m, H-3), 4.92 (1H, m, H-4), 4.02 (1H, m, H-5), 2.17 (2H, m, H-6), 7.03 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.01 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2''), 6.75 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5'), 6.73 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5''), 6.96 (2H, m, H-6', 6''), 7.46 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7'), 7.44 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7''), 6.23 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8'), 6.18 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8''); ¹³C-NMR (151 MHz, DMSO) δ : 73.19 (C-1, 4), 36.04 (C-2, 6), 68.83 (C-3), 60.24 (C-5), 176.17 (C-7), 125.99 (C-1'), 125.92 (C-1''), 115.25 (C-2'), 115.17 (C-2''), 146.06 (C-3'), 146.06 (C-3''), 148.90 (C-4'), 148.81 (C-4''), 116.24 (C-5'), 116.21 (C-5''), 121.91 (C-6'), 121.81 (C-6''), 145.77 (C-7'), 145.59 (C-7''), 114.74 (C-8'), 114.43 (C-8''), 166.45 (C-9'), 166.30 (C-9'')。该化合物¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献[13]数据对照基本一致,确定该化合物为3,4-二咖啡酰奎宁酸。

3 讨论

檫木作为民间草药使用历史悠久,其止血功效显著。目前化学成分研究主要是鞣质、黄酮、木脂素等成分,生物活性研究主要是抑菌、抗炎、促愈合、抗氧化和扩张冠状动脉增加血流量等方面,而对檫木的止血作用及化学成分研究报道较少。本文对白花檫木不同极性溶剂提取物进行小鼠凝血/出血实验,结果显示在供试样品中60%乙醇提取物的止血效

果最好,并进行系统分离得到9个酚类化合物,除化合物1和4,其余化合物均为首次从该植物中分离得到。这与文献中报道的植物多酚成分具良好促伤口愈合的功效相符^[14]。但未对单体化合物的活性进行评价,作用机制也没有阐述。这些是后续檵木的研究主要内容。

[参考文献]

[1] 中国科学院《中国植物志》编委会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1979,35(2):70-72.

[2] 福安专区《闽东本草》编辑委员会. 闽东本草[M]. 1960.

[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:化学工业出版社,1977:528-529.

[4] 清·吴其濬. 植物名实图考校释[M]. 张瑞贤等校注. 北京:中国古籍出版社,2010.

[5] 谢月,邵海华,宋永贵,等. 白花檵木中没食子酸和总酚提取工艺[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(7):9-13.

[6] 张武岗,谢月,李志峰,等. 大孔吸附树脂对白花檵木总酚的纯化工艺研究[J]. 时珍国医国药,2013,24(2):291-293.

[7] 冯育林,徐丽珍,杨世林. 蜀葵花的化学成分研究(I)[J]. 中草药,2005,36(11):1610-1612.

[8] 冯卫生,张艳丽,郑晓珂,等. 绣球花的化学成分研究[J]. 中国药学杂志,2011,46(8):576-579.

[9] Latté K P, Kaloga M, Schäfer A, et al. An ellagitannin, *n*-butyl gallate, two aryltetralin lignans and an unprecedented diterpene ester from *Pelargonium reniforme*[J]. Phytochemistry,2008,69(3):820-826.

[10] 周渊,周思祥,姜勇. 毛冬青叶的化学成分研究[J]. 中草药,2012,43(8):1479-1483.

[11] 许婧. 西南菝葜化学成分和生物活性研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2007.

[12] 李永梅,王天志,王志霄. 细毡毛忍冬花蕾化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2001,26(1):45-47.

[13] 黄婷. 地胆草化学成分的研究[D]. 广州:暨南大学,2010.

[14] 连泽勤,高健,李晓滨,等. 白花檵木促大鼠皮肤伤口愈合物质基础初步研究[J]. 中国中药杂志,2013,38(20):3566-3570.

[责任编辑 顾雪竹]