

鄂尔多斯半日花化学成分研究

王青虎¹, 胡毕斯哈拉图², 吴杰斯¹, 荣君¹, 那仁朝克图¹, 代那音台¹

1. 内蒙古民族大学蒙医药学院, 内蒙古 通辽 028000

2. 内蒙古鄂尔多斯市鄂托克旗蒙医院, 内蒙古 鄂尔多斯 017000

摘要: 目的 研究鄂尔多斯半日花 *Helianthemum ordosicum* 树枝的化学成分。方法 采用各种色谱法对鄂尔多斯半日花氯仿提取物进行分离, 运用波谱法鉴定分离所得化合物的结构。结果 从鄂尔多斯半日花氯仿提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (1)、stigmast-4-en-3-one (2)、阿魏酸丁酯 (3)、苯甲酸二丁酯 (4)、苯甲酸 (5)、咖啡酸 (6)、阿魏酸 (7)、表儿茶素 (8)、儿茶素 (9)、表没食子儿茶素 (10)、没食子儿茶素 (11) 和没食子儿茶素-(4 α , 8)-表没食子儿茶素 (12)。结论 化合物 1~12 均为该植物中首次分离得到, 其中化合物 2、8~12 为该属植物中首次分离得到。

关键词: 鄂尔多斯半日花; 阿魏酸丁酯; 咖啡酸; 表儿茶素; 没食子儿茶素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)18-2607-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.18.006

Chemical constituents of *Helianthemum ordosicum*

WANG Qing-hu¹, Hubisihalatu², WU Jie-si¹, RONG Jun¹, Narenchaoketu¹, DAI Na-yin-tai¹

1. College of Traditional Mongolian Medicine, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028000, China

2. Inner Mongolia Eerduosi Etuokeqi Mongolian Hospital, Ordos 017000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of CHCl₃ extract from *Helianthemum ordosicum*. **Methods** The chemical constituents of CHCl₃ extract from *H. ordosicum* were isolated and purified by kinds of chromatography. Their structures were identified by spectral methods. **Results** Twelve compounds, namely β -sitosterol (1), stigmast-4-en-3-one (2), ferulic acid butyl ester (3), benzoic acid dibutyl ester (4), benzoic acid (5), coffee acid (6), ferulic acid (7), epicatechin (8), catechin (9), gallic acid (10), epigallocatechin (11), and gallic acid-(4 α , 8)-epigallocatechin (12), were obtained and identified from the CHCl₃ extract. **Conclusion** Compounds 1—12 are isolated from this plant for the first time, of which compounds 2 and 8—12 are isolated from genus *Helianthemum* Mill. for the first time.

Key words: *Helianthemum ordosicum* Y. Z. Zhao, Z.Y. Zhu et R. Cao; ferulic acid butyl ester; coffee acid; epicatechin; epigallocatechin

鄂尔多斯半日花 *Helianthemum ordosicum* Y. Z. Zhao, Z.Y. Zhu et R. Cao 系半日花科 (Cistaceae) 半日花属 *Helianthemum* Mill. 的矮小灌木, 围绕着桌子山和岗德格尔山的石质低山和石砾质丘陵呈岛状残遗分布^[1-2]。半日花是古老的第三纪孑遗植物, 在我国仅一属一种, 是国家二级珍稀保护植物, 不仅在维持荒漠生态系统的功能方面有重要的作用, 而且对于研究环境演化、植物区系、生物进化、生物多样性和全球变化等有着重大的学术价值和诊断意义。许多学者对半日花进行了多方面各层次的研究, 主要包括分类学^[3]、孢粉学^[4]、组织培养^[5]、胚胎学^[6]、形态学^[7]、种群生态学^[8]和生理生态^[9]等方面。在生物活性方面^[10-11], 研究表明鄂尔多斯半日花不同

溶剂提取物对多种植物病原菌、蔬菜害虫和松材线虫具有一定的生物活性。内蒙古鄂尔多斯蒙古族民间经常使用鄂尔多斯半日花的树枝, 水提取后治疗水肿、红肿等症, 具有一定的药用价值, 但对其不同溶剂提取物中化学成分及药效研究未见报道。本实验对鄂尔多斯半日花化学成分进行研究, 从其树枝提取的氯仿提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 1)、stigmast-4-en-3-one (2)、阿魏酸丁酯 (ferulic acid butyl ester, 3)、苯甲酸二丁酯 (benzoic acid dibutyl ester, 4)、苯甲酸 (benzoic acid, 5)、咖啡酸 (coffee acid, 6)、阿魏酸 (ferulic acid, 7)、表儿茶素 (epicatechin, 8)、儿茶素 (catechin, 9)、表没食子儿茶素 (epigallo-

收稿日期: 2014-04-05

作者简介: 王青虎, 教授, 博士, 主要研究方向为蒙药有效物质基础研究。Tel: 15894890037 E-mail: wqh693@163.com

catechin, **10**)、没食子儿茶素 (gallo catechin, **11**) 和没食子儿茶素-(4 α , 8)-表没食子儿茶素 [gallo catechin-(4 α , 8)-epigallo catechin, **12**]。其中, 化合物 **1**~**12** 均为该植物中首次分离得到, 化合物 **2**、**8**~**12** 为该属植物中首次分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVAI VCE III—500 型核磁共振谱仪 (Bruker 公司); 日本岛津液相色谱仪 (LC—20AP 输液泵, SPD—20AP 检测器, CBM—20A 工作站); 色谱柱为 EZ0566; HH—S26S 型水浴锅 (金坛市大地自动化仪器厂); RE52—2 型旋转蒸发器 (上海沪西分析仪器厂); 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 色谱甲醇 (天津协和公司); 其他试剂均为分析纯。

鄂尔多斯半日花 *Helianthemum ordosicum* Y. Z. Zhao, Z.Y. Zhu et R. Cao 采集于内蒙古鄂尔多斯, 经内蒙古民族大学蒙医药学院植物教研室吴香杰教授鉴定为半日花科半日花属的矮小灌木。

2 提取与分离

鄂尔多斯半日花的树枝 500 g, 粉碎, 依次用氯仿、醋酸乙酯和丙酮各 5 L, 回流提取 2 次, 每次 4 h, 滤过。滤液分别减压回收溶剂, 得到氯仿提取物约 40 g、醋酸乙酯提取物 12 g 和丙酮提取物 30 g。氯仿提取物 (30 g) 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-丙酮梯度洗脱, 经薄层检查合并为 10 个流分。流分 4 (80 mg) 经硅胶柱色谱, 以氯仿-丙酮 (50:1) 洗脱, 得化合物 **1** (14 mg) 和 **2** (15 mg); 流分 6 (100 mg) 以氯仿-丙酮 (40:1) 洗脱, 得化合物 **3** (12 mg)、**4** (8 mg) 和 **5** (10 mg); 流分 7 (30 mg) 以甲醇为洗脱液, 经反复 Sephadex LH-20 柱色谱分离得化合物 **6** (8 mg)、**7** (10 mg)。流分 8~9 (850 mg) 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 经薄层检查合并为 3 个部分。部分 2 以甲醇为洗脱液, 经反复 Sephadex LH-20 柱色谱分离得化合物 **8** (15 mg), 同时母液经反相 ODS 柱色谱, 乙腈-水 (31:69) 洗脱, 得化合物 **9** (12 mg); 部分 3 经 Sephadex LH-20 柱色谱后, 再经反相 ODS 柱色谱, 乙腈-水 (30:70) 洗脱, 得化合物 **10** (16 mg)、**11** (14 mg) 和 **12** (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状结晶 (氯仿), Liebermann-Buchard 反应阳性。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ :

37.3 (C-1), 31.1 (C-2), 71.8 (C-3), 41.3 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 34.0 (C-7), 50.1 (C-8), 42.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.4 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 19.4 (C-18), 11.9 (C-19), 36.2 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.8 (C-26), 19.1 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **1** 为 β -谷甾醇。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (氯仿), Liebermann-Buchard 反应阳性。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 35.7 (C-1), 33.9 (C-2), 199.7 (C-3), 123.8 (C-4), 171.8 (C-5), 33.0 (C-6), 32.1 (C-7), 35.6 (C-8), 53.8 (C-9), 38.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.6 (C-12), 42.4 (C-13), 55.9 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 17.4 (C-18), 11.9 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 34.0 (C-22), 26.0 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.0 (C-26), 19.9 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **2** 为 stigmast-4-en-3-one。

化合物 **3**: 无色固体。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.04 (1H, s, H-2), 6.91 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.07 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 7.60 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.29 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 4.18 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-1'), 1.69 (2H, m, H-2'), 1.25 (2H, m, H-3'), 0.88 (3H, t, J = 6.5 Hz, H-4'), 3.92 (3H, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 127.1 (C-1), 109.2 (C-2), 146.7 (C-3), 147.9 (C-4), 114.7 (C-5), 123.1 (C-6), 64.7 (C-1'), 28.8 (C-2'), 22.4 (C-3'), 14.2 (C-4'), 55.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为阿魏酸丁酯。

化合物 **4**: 无色固体, 紫外光下显暗斑。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.71 (2H, d, J = 6.0 Hz, H-2, 6), 7.53 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-3, 4), 4.30 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-1'), 1.72 (2H, m, H-2'), 1.43 (2H, m, H-3'), 0.96 (3H, t, J = 6.5 Hz, H-4'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 132.3 (C-1, 5), 128.9 (C-2, 6), 130.3 (C-3, 4), 65.6 (C-1'), 30.1 (C-2'), 19.2 (C-3'), 13.8 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **4** 为苯甲酸二丁酯。

化合物 **5**: 无色结晶 (氯仿), 紫外光下显暗斑。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.42 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-3, 5), 7.54 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-4), 7.94 (2H, d,

$J = 7.5$ Hz, H-2, 6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 131.1 (C-1), 129.2 (C-2, 6), 128.5 (C-3, 5), 133.2 (C-4) 171.8 (C=O)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **5** 为苯甲酸。

化合物 **6**: 浅黄色针状结晶 (丙酮), 紫外光下显淡蓝色荧光。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.01 (1H, s, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.01 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6), 7.45 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.21 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 127.3 (C-1), 109.0 (C-2), 146.1 (C-3), 147.3 (C-4), 114.1 (C-5), 123.2 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **6** 为咖啡酸。

化合物 **7**: 浅黄色针状结晶 (丙酮), 紫外光下显淡蓝色荧光。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.08 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.51 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.39 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.91 (3H, -OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 127.2 (C-1), 109.4 (C-2), 146.5 (C-3), 147.7 (C-4), 114.0 (C-5), 123.5 (C-6), 56.1 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为阿魏酸。

化合物 **8**: 浅黄色胶状固体。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.98 (1H, s, H-6), 5.95 (1H, s, H-8), 7.01 (1H, s, H-2'), 6.79 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 4.83 (1H, brs, H-2), 4.19 (1H, brs, H-3), 2.88 (1H, dd, $J = 17.0, 4.0$ Hz, H-4a), 2.76 (1H, dd, $J = 17.0, 2.0$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 78.5 (C-2), 66.1 (C-3), 27.9 (C-4), 150.0 (C-5), 95.1 (C-6), 156.6 (C-7), 94.6 (C-8), 156.2 (C-9), 98.7 (C-10), 130.9 (C-1'), 113.9 (C-2'), 144.5 (C-3'), 144.4 (C-4'), 114.6 (C-5'), 118.1 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[16-18], 故鉴定化合物 **8** 为表儿茶素。

化合物 **9**: 浅黄色胶状固体。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.97 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-6), 5.89 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.87 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.75 (1H, dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-6'), 4.60 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2), 4.01 (1H, dd, $J = 8.0, 7.5$ Hz, H-3), 2.87 (1H, dd, $J = 16.5, 5.0$ Hz, H-4a), 2.55 (1H, dd, $J = 16.5, 8.0$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 80.6 (C-2), 66.6 (C-3), 26.3 (C-4), 154.7 (C-5), 94.2 (C-6), 155.6 (C-7), 93.4 (C-8), 155.4 (C-9), 98.7 (C-10), 130.0 (C-1'), 113.1 (C-2'), 144.1 (C-3'), 144.0 (C-4'), 113.9

(C-5'), 117.9 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[16-18], 故鉴定化合物 **9** 为儿茶素。

化合物 **10**: 浅黄色胶状固体。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 5.98 (1H, s, H-6), 5.91 (1H, s, H-8), 6.45 (2H, s, H-2', 6'), 4.60 (1H, brs, H-2), 4.15 (1H, brs, H-3), 2.86 (1H, dd, $J = 16.0, 4.0$ Hz, H-4a), 2.58 (1H, dd, $J = 16.0, 2.0$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 78.4 (C-2), 66.2 (C-3), 27.8 (C-4), 155.4 (C-5), 95.2 (C-6), 156.5 (C-7), 94.7 (C-8), 155.9 (C-9), 99.6 (C-10), 130.2 (C-1'), 105.8 (C-2', 6'), 145.3 (C-3', 5'), 132.2 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[16-18], 故鉴定化合物 **10** 为表没食子儿茶素。

化合物 **11**: 浅黄色胶状固体。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.96 (1H, s, H-6), 5.91 (1H, s, H-8), 6.57 (2H, s, H-2', 6'), 4.63 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2), 4.03 (1H, dd, $J = 8.0, 7.0$ Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, $J = 16.0, 4.5$ Hz, H-4a), 2.54 (1H, dd, $J = 16.0, 8.0$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 81.4 (C-2), 67.4 (C-3), 26.6 (C-4), 155.5 (C-5), 95.1 (C-6), 156.6 (C-7), 94.3 (C-8), 156.0 (C-9), 99.5 (C-10), 130.2 (C-1'), 105.9 (C-2', 6'), 145.5 (C-3', 5'), 132.6 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[16-18], 故鉴定化合物 **11** 为没食子儿茶素。

化合物 **12**: 浅黄色胶状固体。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.95 (1H, s, H-6), 5.90 (1H, s, H-8), 6.07 (1H, s, H-6''), 6.59 (2H, s, H-2', 6'), 6.61 (2H, s, H-2''', 6'''), 4.43 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-2), 4.52 (1H, dd, $J = 8.0, 7.0$ Hz, H-3), 4.67 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-4), 4.87 (1H, brs, H-2''), 4.21 (1H, brs, H-3''), 2.91 (1H, d, $J = 16.0, 4.0$ Hz, H-4a), 2.80 (1H, dd, $J = 16.0, 2.0$ Hz, H-4b); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 83.0 (C-2), 72.1 (C-3), 37.6 (C-4), 156.2 (C-5), 95.8 (C-6), 156.0 (C-7), 97.1 (C-8), 157.5 (C-9), 106.1 (C-10), 131.3 (C-1'), 108.1 (C-2', 6'), 145.7 (C-3', 5'), 133.3 (C-4'), 79.1 (C-2''), 66.1 (C-3''), 30.1 (C-4''), 154.6 (C-5''), 97.3 (C-6''), 155.2 (C-7''), 107.8 (C-8''), 154.3 (C-9''), 99.0 (C-10''), 131.5 (C-1'''), 106.1 (C-2''', 6'''), 146.2 (C-3''', 5'''), 132.5 (C-4''')。以上数据与文献报道一致^[16-18], 故鉴定化合物 **12** 为没食子儿茶素-(4 α , 8)-表没食子儿茶素。

参考文献

- [1] 傅立国. 中国植物红皮书: 稀有濒危植物 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.

- [2] 谭会娟, 周海燕, 李新荣, 等. 珍稀濒危植物半日花光合作用日动态变化的初步研究 [J]. 中国沙漠, 2005, 25(2): 262-267.
- [3] 赵之一, 曹 瑞, 朱宗元. 半日花属一新种 [J]. 植物分类学报, 2000, 38(3): 294-296.
- [4] 莫日根, 白学良, 马毓泉, 等. 半日花花粉形态种内变异及其花粉地理研究 [J]. 西北植物学报, 1997, 17(4): 528-532.
- [5] 何丽君. 濒危植物半日花组织培养及其调控 [J]. 内蒙古草业, 2000, 6(4): 52-59.
- [6] 马 虹, 屠骊珠, 王迎春, 等. 濒危植物: 半日花的双受精作用及胚和胚乳发育 [J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 1999, 30(1): 91-95.
- [7] 刘 强, 王平平, 苗 福, 等. 濒危植物鄂尔多斯半日花种皮结构的研究 [J]. 天津师范大学学报: 自然科学版, 2003, 3(3): 20-23.
- [8] 李新荣. 我国珍稀荒漠灌木半日花的适宜气候生态引种区的研究 [J]. 内蒙古农业大学学报, 2001, 22(3): 66-69.
- [9] 刘果厚, 高润宇, 赵培英. 珍稀濒危植物沙冬青、四合木、绵刺和半日花等四种旱生灌木在环境胁迫下的生存对策分析 [J]. 内蒙古农业大学学报, 2001, 22(3): 66-69.
- [10] 田 蕾, 刘 强. 鄂尔多斯半日花提取物的杀线虫作用 [J]. 广西植物, 2008, 28(6): 851-855.
- [11] 田 蕾, 杨 静, 刘 强, 等. 鄂尔多斯半日花提取物对 4 种植物病原菌的抑菌性 [J]. 天津师范大学学报: 自然科学版, 2007, 27(1): 32-34.
- [12] 王春辉, 魏攀蕾, 严诗楷, 等. 滇南羊耳菊乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 33-37.
- [13] Samejo M Q, Memon S, Bhangar M I, *et al.* Isolation and characterization of steroids from *Calligonum polygonoides* [J]. *J Pharm Res*, 2013, 6(3): 346-349.
- [14] 田 晶, 肖志艳, 陈雅研, 等. 夏枯草皂苷 A 的结构鉴定 [J]. 药学学报, 2000, 35(1): 29-33.
- [15] 王业玲, 黎 平, 郭凯静, 等. 红背桂花化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(1): 47-49.
- [16] Foo L Y, Lua Y, Molanb A L, *et al.* The phenols and prodelphinidins of white clover flowers [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(3): 539-548.
- [17] Hussein G, Nakamura N, Meselhy M R, *et al.* Phenolics from *Maytenus senegalensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(10): 689-694.
- [18] Shen Y X, Teng H L, Yang G Z, *et al.* A new chromone derivative from *Berchemia lineate* [J]. *Acta Pharm Sin*, 2010, 45(9): 1139-1143.