

曼陀罗中 1 个新的精油成分

方圣涛¹, 刘霞^{1,2}, 孔娜娜^{1,2}, 刘苏静¹, 夏传海^{1*}

1. 中国科学院烟台海岸带研究所 海岸带生物学与生物资源利用重点实验室, 山东 烟台 264003

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: **目的** 研究药用盐生植物曼陀罗 *Datura stramonium* 的化学成分。**方法** 采用正相硅胶、凝胶 Sephadex LH-20、反相 ODS 等色谱方法对曼陀罗地上部分提取物进行分离纯化, 并应用波谱学方法鉴定其结构。**结果** 从曼陀罗地上部分甲醇提取物中分离得到了 6 个化合物, 分别鉴定为 (3*R*, 5*R*, 7*Z*)-3-羟基-7-烯- δ -癸内酯 (**1**)、(R)-晚香玉种内酯 (**2**)、曼陀罗茄二醇 (**3**)、亚油酸单酯 (**4**)、亚油酸 (**5**) 和叶黄素 (**6**)。**结论** 化合物 **1** 为新的 δ -内酯类精油成分, 命名为曼陀罗烯内酯, 化合物 **1** 和 **2** 为首次从曼陀罗属植物中分离得到。

关键词: 曼陀罗; 盐生植物; (3*R*, 5*R*, 7*Z*)-3-羟基-7-烯- δ -癸内酯; 曼陀罗烯内酯; 精油; 曼陀罗茄二醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)15 - 2035 - 04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.15.002

A new essential oil component from *Datura stramonium*

FANG Sheng-tao¹, LIU Xia^{1,2}, KONG Na-na^{1,2}, LIU Su-jing¹, XIA Chuan-hai¹

1. Key Laboratory of Coastal Biology and Biological Resources Utilization, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of the medicinal halophyte *Datura stramonium*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, and ODS column chromatography, and their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analyses. **Results** Six compounds were isolated from the aerial parts of *D. stramonium* and their structures were identified as (3*R*, 5*R*, 7*Z*)-3-hydroxy-5-dec-7-enolide (**1**), (R)-tuberolactone (**2**), daturadiol (**3**), monolinoleoyl glycerol (**4**), linoleic acid (**5**), and lutein (**6**). **Conclusion** Compound **1** is a new essential oil component with a δ -lactone unit, named stramenlactone. Compounds **1** and **2** are isolated from the plants in genus *Datura* L. for the first time.

Key words: *Datura stramonium* L.; halophyte; (3*R*, 5*R*, 7*Z*)-3-hydroxy-5-dec-7-enolide; stramenlactone; essential oil; daturadiol

曼陀罗 *Datura stramonium* L. 为茄科曼陀罗属 *Datura* L. 一年生草本植物, 全国各地均有分布。曼陀罗具有平喘、止咳、解痉、镇痛、麻醉等作用, 可用于治疗关节炎、风湿病、哮喘、偏头痛、肠胃痉挛等症^[1]。在黄河三角洲地区, 曼陀罗作为一种盐生植物可以在滨海滩涂盐碱湿地生长, 对维持当地生态平衡和修复退化湿地具有重要意义^[2]。基于本研究组对生长在盐碱地这一特殊环境下的药用盐生植物化学物质基础方面的兴趣, 本实验对采自黄河三角洲地区的曼陀罗化学成分进行了研究, 从其地上部分甲醇冷浸物中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为 (3*R*, 5*R*, 7*Z*)-3-羟基-7-烯- δ -癸内酯 [(3*R*, 5*R*,

7*Z*)-3-hydroxy-5-dec-7-enolide, **1**]、(R)-晚香玉种内酯 [(R)-tuberolactone, **2**]、曼陀罗茄二醇 (daturadiol, **3**)、亚油酸单酯 (monolinoleoyl glycerol, **4**)、亚油酸 (linoleic acid, **5**) 和叶黄素 (lutein, **6**)。其中化合物 **1** 为新的 δ -内酯类精油成分, 化合物 **1** 和 **2** 为首次从曼陀罗属植物中分离得到, 结构见图 1。

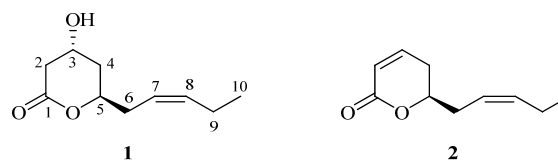


图 1 化合物 1 和 2 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1 and 2

收稿日期: 2013-04-23

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目 (2011BAC02B04); 国家自然科学基金资助项目 (21202198)

作者简介: 方圣涛, 男, 助理研究员, 研究方向为天然产物化学。Tel: (0535)2109182 E-mail: stfang@yic.ac.cn

*通信作者 夏传海 Tel: (0535)2109173 E-mail: chxia@yic.ac.cn

1 仪器与材料

SGW—1 型自动旋光仪(上海申光仪器仪表有限公司); Jasco FT/IR—4100 型红外光谱仪(日本 Jasco 公司); Bruker Avance II 500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); API Qstar-Pulsar LC/TOF 型质谱仪(美国 PE Biosystems 公司); LCQ Fleet 离子阱液质联用仪(美国 Thermo Fisher 公司); 200~300 目柱色谱硅胶及硅胶 TLC 板(烟台德信生物科技有限公司); ODS 柱色谱填料(日本 YMC 公司); 凝胶 Sephadex LH-20 填料(瑞典 Amersham Biosciences 公司); 所用分析纯有机溶剂均为天津科密欧化学试剂有限公司产品。

曼陀罗地上部分于2011年9月采于山东省滨州市黄河三角洲滨海湿地, 由滨州学院史东里教授鉴定为曼陀罗 *Datura stramonium* L.

2 提取与分离

干燥曼陀罗地上部分 2.4 kg, 粉碎, 用甲醇室温浸提 4 次(4×10 L), 合并提取液浓缩得浸膏 319 g。将上述浸膏混悬于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 回收溶剂, 得到各相应组分。其中石油醚萃取部分(96.8 g)经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(1:0→1:5)梯度洗脱, 得到 10 个组分 A~J。组分 B(7.65 g)经反相 ODS 柱色谱(甲醇-水 60:40→100:0)得到 6 个亚组分 B1~B6。亚组分 B1(25.8 mg)经硅胶柱色谱石油醚-醋酸乙酯(5:1)洗脱, 得到化合物 2(18.1 mg)。亚组分 B3

(43.2 mg)经反复硅胶柱色谱得到化合物 5(11.4 mg)。组分 C(12.0 g)经凝胶 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)和硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 4:1; 氯仿-丙酮 30:1)得到化合物 3(126.0 mg)。组分 F(3.64 g)经凝胶 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)柱得到 3 个亚组分 F1~F3。亚组分 F1(658.6 mg)经过反相 ODS 柱(甲醇-水 75:25→100:0)和硅胶柱色谱(氯仿-丙酮 30:1), 进一步纯化得到化合物 6(53.9 mg)。组分 F2(1.26 g)经过反相 ODS 柱(甲醇-水 55:45→100:0)和反复硅胶柱色谱得到化合物 1(6.4 mg)和 4(85.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色油状液体, $[\alpha]_D^{26} -236^\circ$ (c 0.04, CHCl_3)。红外光谱显示含有羟基(3 425 cm^{-1})、酯羰基(1 712 cm^{-1})和双键(1 651 cm^{-1})的特征吸收峰。HR-TOF-MS 给出 m/z 185.113 2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3$, 计算值 185.117 8), 推测其分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, 不饱和度为 3。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 谱(表 1)中高场区给出 1 个甲基信号 δ_{H} 0.98 (3H, t, $J = 7.5$ Hz, H-10); 质子信号 δ_{H} 4.73 (1H, m, H-5) 和 4.40 (1H, m, H-3) 为 2 个连氧次甲基信号; 低场区给出烯氢质子信号 δ_{H} 5.57 (1H, dt, $J = 10.9, 7.3, 1.5$ Hz, H-8) 和 5.37 (1H, dt, $J = 10.9, 7.5, 1.5$ Hz, H-7), 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 数据(表 1)中碳信号 δ_{C} 135.4 (C-8) 和 122.1 (C-7), 提示结构中存在 1 个双键。此外, $^{13}\text{C-NMR}$ 谱给出 10 个碳信

表 1 化合物 1 和 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT) 数据 (500/125 MHz, CDCl_3)
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT) data of compounds 1 and 2 (500/125 MHz, CDCl_3)

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1		170.3 s		164.4 s
2	2.73 (dd, $J = 17.7, 5.0$ Hz, H-2ax) 2.62 (ddd, $J = 17.7, 3.6, 1.8$ Hz, H-2eq)	38.6 t	6.02 (ddd, $J = 9.8, 2.4, 1.3$ Hz)	121.4 d
3	4.40 (m)	62.8 d	6.88 (ddd, $J = 9.8, 5.5, 3.1$ Hz)	145.0 d
4	1.97 (m, H-4eq) 1.75 (ddd, $J = 14.6, 11.4, 3.3$ Hz, H-4ax)	35.2 t	2.35 (m)	28.7 t
5	4.73 (m)	75.5 d	4.45 (m)	77.6 d
6	2.50 (m), 2.42 (m)	32.9 t	2.56 (m), 2.48 (m)	32.4 t
7	5.37 (dt, $J = 10.9, 7.5, 1.5$ Hz)	122.1 d	5.38 (dt, $J = 10.8, 7.5, 1.5$ Hz)	122.0 d
8	5.57 (dt, $J = 10.9, 7.3, 1.5$ Hz)	135.4 d	5.58 (dt, $J = 10.8, 7.3, 1.5$ Hz)	135.5 d
9	2.06 (m)	20.8 t	2.07 (m)	20.7 t
10	0.98 (t, $J = 7.5$ Hz)	14.1 q	0.98 (t, $J = 7.6$ Hz)	14.1 q

号, 其中低场区碳信号 δ_{C} 170.3 (s, C-1), 提示结构中存在 1 个酯羰基。结合上述信息, 除了双键和酯羰基贡献的 2 个不饱和度之外, 推测结构中存在 1 个内酯环。分析发现化合物 **1** 与 **2** 的核磁共振谱数据很相近^[3], 区别在于化合物 **2** 中位于 C-2 和 C-3 位的双键信号 [δ_{H} 6.02 (1H, ddd, $J = 9.8, 2.4, 1.3$ Hz, H-2) 和 6.88 (1H, ddd, $J = 9.8, 5.5, 3.1$ Hz, H-3)]; δ_{C} 121.4 (d, C-2) 和 145.0 (d, C-3)], 在化合物 **1** 中被 1 个连氧次甲基 [δ_{H} 4.40 (1H, m, H-3); δ_{C} 62.8 (d, C-3)] 和 1 个亚甲基 [δ_{H} 2.73 (1H, dd, $J = 17.7, 5.0$ Hz, H-2ax) 和 2.62 (1H, ddd, $J = 17.7, 3.6, 1.8$ Hz, H-2eq)] 的信号所取代。HMBC 谱中 H-2 与 C-1, C-3 和 C-4 的相关进一步证实了上述推论。

化合物 **1** 的氢谱和碳谱数据可通过 ^1H , ^1H -COSY、HSQC 和 HMBC 谱进行完全归属 (图 2)。化合物 **1** 的立体构型可以通过 NOESY 谱和耦合常数来进一步确定。在 NOESY 谱中, H-3 与 H-2ax, H-2eq, H-4ax 及 H-4eq 均有相关 (图 2), 并且 H-3 与 H-2ax 和 H-2eq 之间的耦合常数较小 ($J_{2\text{ax},3} = 5.0$ Hz, $J_{2\text{eq},3} = 3.6$ Hz), 说明 H-3 处于六元内酯环椅式构型的平伏键位置, 从而进一步证明 3 位羟基为 α -构型。同样, H-5 与 H-4eq 的 NOE 相关证实 H-5 处于 α -取向的直立键位置。结合文献中报道的具有相同取代 δ -内酯的核磁共振谱数据及耦合常数的对比^[4], 最终确定化合物 **1** 中 C-3 和 C-5 的绝对构型均为 *R* 型。此外, 通过 H-7 与 H-8 之间的耦合常数 ($J = 10.9$ Hz) 及 NOESY 谱中的 NOE 相关说明结构中双键的构型为顺式 (图 2)。综上所述, 鉴定化合物 **1** 为 (3*R*, 5*R*, 7*Z*)-3-羟基-7-烯- δ -癸内酯, 命名为曼陀罗烯内酯 (stramenlactone), 为新化合物。

化合物 **2**: 无色油状液体, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} -188^\circ$ (c 0.12, CHCl_3), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 424, 2 958, 2 927, 1 724, 1 647, 1 542, 1 389, 1 250, 1 053, 810。

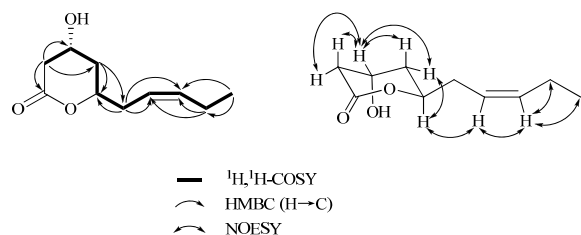


图 2 化合物 **1** 的主要 ^1H , ^1H -COSY、HMBC 和 NOESY 相关
 Fig. 2 Key ^1H , ^1H -COSY, HMBC, and NOESY correlations of compound **1**

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) 和 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[3,5], 故鉴定化合物 **2** 为 (*R*)-晚香玉种内酯。

化合物 **3**: 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.24 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 4.58 (1H, brs, H-6), 3.16 (1H, dd, $J = 10.4, 5.2$ Hz, H-3), 1.33 (3H, s, H-25), 1.27 (3H, s, H-26), 1.18 (3H, s, H-24), 1.11 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-23), 0.88 (6H, s, H-29, 30), 0.84 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 40.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.1 (C-3), 39.6 (C-4), 55.6 (C-5), 68.7 (C-6), 40.8 (C-7), 38.9 (C-8), 47.9 (C-9), 36.4 (C-10), 23.4 (C-11), 122.1 (C-12), 144.3 (C-13), 42.3 (C-14), 26.1 (C-15), 27.0 (C-16), 32.5 (C-17), 47.3 (C-18), 46.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.7 (C-21), 37.1 (C-22), 27.9 (C-23), 17.0 (C-24), 17.1 (C-25), 18.4 (C-26), 26.0 (C-27), 28.4 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30)。上述数据与文献报道基本一致^[6-7], 故鉴定化合物 **3** 为曼陀罗萜二醇。

化合物 **4**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.37 (4H, m, H-9', 10', 12', 13'), 4.18 (2H, m, H-3), 3.94 (1H, m, H-2), 3.71 (1H, m, H-1a), 3.61 (1H, m, H-1b), 2.80 (2H, m, H-11'), 2.37 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-2'), 2.07 (4H, m, H-8', 14'), 1.65 (2H, m, H-3'), 1.25~1.42 (14H, m, H-4'~7', 15'~17'), 0.91 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-18'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 65.2 (C-1), 70.3 (C-2), 63.4 (C-3), 174.3 (C-1'), 34.1 (C-2'), 24.9 (C-3'), 29.1~29.3 (C-4'~7'), 27.2 (C-8'), 130.0 (C-9'), 128.1 (C-10'), 25.6 (C-11'), 130.2 (C-12'), 127.9 (C-13'), 27.2 (C-14'), 29.6 (C-15'), 31.5 (C-16'), 22.6 (C-17'), 14.1 (C-18')。上述数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为亚油酸单酯。

化合物 **5**: 无色油状物, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 5.38 (4H, m, H-9, 10, 12, 13), 2.80 (2H, t, $J = 6.6$ Hz, H-11), 2.37 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 2.07 (4H, m, H-8, 14), 1.66 (2H, m, H-3), 1.20~1.43 (14H, m, H-4~7, 15~17), 0.92 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-18); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 178.8 (C-1), 33.8 (C-2), 24.7 (C-3), 29.0~29.6 (C-4~7), 27.2 (C-8), 127.9 (C-9), 130.2 (C-10), 25.6 (C-11), 130.0 (C-12), 128.1 (C-13), 27.2 (C-14), 29.7 (C-15), 31.5 (C-16), 22.6 (C-17), 14.1 (C-18)。上述数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为亚油酸。

化合物 **6**: 红色粉末, 分子式 $C_{40}H_{56}O_2$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.59~6.72 (4H, m, H-11, 15, 11', 15'), 6.38 (2H, d, $J = 14.9$ Hz, H-12, 12'), 6.28 (2H, m, H-14, 14'), 6.17 (3H, m, H-10, 8', 10'), 6.14 (2H, m, H-7, 8), 5.57 (1H, brs, H-4'), 5.45 (1H, dd, $J = 15.5, 9.9$ Hz, H-7'), 4.28 (1H, brs, H-3'), 4.03 (1H, m, H-3), 1.99 (9H, s, H-16, 17, 16'), 1.93 (3H, s, H-17'), 1.76 (3H, s, H-18), 1.65 (3H, s, H-18'), 1.10 (6H, s, H-19, 20), 1.02, 0.87 (3H, s, H-19', 20'); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 37.1 (C-1), 48.4 (C-2), 65.1 (C-3), 42.6 (C-4), 126.2 (C-5), 137.8 (C-6), 125.6 (C-7), 138.5 (C-8), 135.7 (C-9), 131.3 (C-10), 124.9 (C-11), 137.6 (C-12), 136.4 (C-13), 132.6 (C-14), 130.1 (C-15), 12.8 (C-16), 12.8 (C-17), 21.6 (C-18), 30.3 (C-19), 29.5 (C-20), 34.0 (C-1'), 44.6 (C-2'), 65.9 (C-3'), 124.8 (C-4'), 138.0 (C-5'), 55.0 (C-6'), 128.7 (C-7'), 137.7 (C-8'), 135.1 (C-9'), 130.8 (C-10'), 124.5 (C-11'), 137.6 (C-12'), 136.5 (C-13'), 132.6 (C-14'), 130.1 (C-15'), 12.8 (C-16'), 13.1 (C-17'), 22.9 (C-18'), 24.3 (C-19'), 28.7 (C-20')。上述数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为叶黄素。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第67卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1978.
- [2] 段代祥, 刘俊华, 张孝霖, 等. 山东药用盐生植物资源研究 [J]. 安徽农业科学, 2007, 35(14): 4186-4188.
- [3] Kaiser R, Lamparsky D. Das lacton der 5-hydroxy-*cis*-2, *cis*-7-decadiensaeure und weitere lactone aus dem absolute der blueten von *Polianthes tuberosa* L. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 17(20): 1659-1660.
- [4] Romeyke Y, Keller M, Kluge H, *et al.* Secondary metabolites by chemical screening-13. Enantioselective synthesis of δ -lactones from streptenol A, a chiral building block from streptomyces [J]. *Tetrahedron*, 1991, 47(20/21): 3335-3346.
- [5] Sabitha G, Bhaskar V, Yadav J S. The first asymmetric total synthesis of (*R*)-tuberolactone, (*S*)-jasmine lactone and (*R*)- δ -decalactone [J]. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47(46): 8179-8181.
- [6] Kocór M, Pyrek J S, Atal C K, *et al.* Triterpenes of *Fatura innoxia* Mill. Structure of daturadiol and daturaolone [J]. *J Org Chem*, 1973, 38(21): 3685-3688.
- [7] Araújo D S, Chaves M H. Pentacyclic triterpenoids from the leaves of *Terminalia brasiliensis* [J]. *Quim Nova*, 2005, 28(6): 996-999.
- [8] 黄 帅, 周先礼, 王洪燕, 等. 万寿菊花的化学成分 [J]. 华西药学杂志, 2007, 22(4): 370-373.
- [9] 张 博, 孙佳明, 常仁龙, 等. 辽藁本化学成分研究 [J]. 中药材, 2009, 32(5): 710-712.
- [10] 黄艳丽, 李 静, 项 伟, 等. 滇南蛇根草化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(4): 652-654.