

· 化学与分析 ·

## 洋金花茎化学成分的分离鉴定

杨炳友, 卢震坤, 刘艳, 郭宏伟\*, 匡海学\*

(黑龙江中医药大学 北药基础与应用研究省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

**[摘要]** 目的:研究洋金花 *Datura metel* 茎的化学成分。方法:采用硅胶, ODS 柱色谱及 HPLC 等色谱分离方法进行分离纯化, 利用 NMR, HR-ESI-MS 等波谱学方法结合参考文献鉴定化合物的结构。结果:从洋金花茎 70% 乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 *N*-[2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyethyl]-3-(4-methoxyphenyl) prop-2-enamide (**1**), 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl] acrylamide (**2**), *N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺 (**3**), *N*-顺式阿魏酰基酪胺 (**4**), *N*-*trans*-feruloyl-3', 4'-dihydroxyphenylethylamine (**5**), *N*-反式阿魏酰基酪胺 (**6**), *N*-反式-对-香豆酰基酪胺 (**7**), 草夹竹桃苷 (**8**), daturataturin A (**9**), baimantuoluoside H (**10**), daturametelin A (**11**), 柑橘苷 A (**12**), 9, 12, 13-三羟基-10, 15-十八碳二烯酸甲酯 (**13**), (9*E*)-8, 11, 12-三羟基-十八碳烯酸甲酯 (**14**)。结论:化合物 **1, 8** 为首次从茄科植物中分离得到, 化合物 **2~5** 为首次从曼陀罗属植物中分离得到。

**[关键词]** 茄科; 化学成分; 生物碱; 醉茄内酯; 结构鉴定; 洋金花

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)18-0034-07

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017170034

## Isolation and Identification of Chemical Constituents from Stems of *Datura metel*

YANG Bing-you, LU Zhen-kun, LIU Yan, GUO Hong-wei\*, KUANG Hai-xue\*

(Key Laboratory of Chinese Materia Medica, Ministry of Education, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents from the stems of *Datura metel*. **Method:** The compounds were isolated and purified by silica gel and ODS chromatogram columns together with semi-preparative HPLC. The structures of the isolated compounds were identified by <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR as well as HR-ESI-MS data. **Result:** Fourteen compounds were isolated from the ethyl acetate fraction of the 70% ethanol extract from the stems of *D. metel*, which were identified as *N*-[2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyethyl]-3-(4-methoxyphenyl) prop-2-enamide (**1**), 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl] acrylamide (**2**), *N*-*trans*-*p*-coumaroyloctopamine (**3**), *N*-*cis*-feruloyltyramine (**4**), *N*-*trans*-feruloyl-3', 4'-dihydroxyphenylethylamine (**5**), *N*-*trans*-feruloyl tyramine (**6**), *trans*-*N*-*p*-coumaroyltyramine (**7**), androsin (**8**), daturataturin A (**9**), baimantuoluoside H (**10**), daturametelin A (**11**), citroside A (**12**), methyl-9, 12, 13-trihydroxyoctadeca-10, 15-dienoate (**13**) and (9*E*)-8, 11, 12-trihydroxyoctadecenoic acid methyl ester (**14**). **Conclusion:** Compounds **1** and **8** were isolated from the plants of *Solanaceae* for the first time and compounds **2-5** were isolated from *Datura* genus for the first time.

**[Key words]** Solanaceae; chemical constituents; alkaloids; withanolides; structure elucidation; *Datura metel*

**[收稿日期]** 20170426 (014)

**[基金项目]** 长江学者后备支持计划项目(2013CJHB006)

**[第一作者]** 杨炳友, 博士, 教授, 从事中药及复方药效物质基础研究, Tel:0451-87267038, E-mail: ybywater@163.com

**[通讯作者]** \* 郭宏伟, 博士, 教授, 从事中药及复方药效物质基础研究, Tel:0451-82193007, E-mail: hongweiguo17@163.com;

\* 匡海学, 博士, 教授, 从事中药及复方药效物质基础研究, Tel:0451-87267188, E-mail: hxkuang@hotmail.com

洋金花为茄科曼陀罗属植物白曼陀罗的干燥花,又名曼陀罗花、山茄花、风茄花等。2015 年版《中国药典》一部记载其性温、味辛,有毒;归肺、肝经;具有平喘止咳、解痉镇痛的功效。用于哮喘咳嗽、脘腹冷痛、风湿痹痛、小儿慢惊、外科麻醉等<sup>[1]</sup>。通过课题组前期研究发现,洋金花的化学成分主要为醉茄内酯类、生物碱类以及黄酮类化合物等<sup>[2-6]</sup>。同时,课题组对于白曼陀罗植物的叶、种子等部位也进行了系统的化学成分以及生物活性研究,分离得到了一系列结构新颖且具有显著生物活性的醉茄内酯类及生物碱类化合物等<sup>[7-9]</sup>。洋金花茎为白曼陀罗植物的干燥茎,具有较好的抗肿瘤<sup>[10]</sup>、抗菌<sup>[11]</sup>等生物活性,但目前对于洋金花茎的化学成分研究却鲜有报道<sup>[10]</sup>,药效物质基础尚不明确。目前国内外市场对洋金花的需求量不断增加,每年在采收花的同时,大量的茎被丢弃,造成了严重的资源浪费。因此,为了深入研究洋金花茎的化学成分、寻找其生物活性的药效物质基础、扩大洋金花的药用部位并充分开发利用洋金花茎丰富的植物资源,本实验首次以洋金花茎为研究对象,对其乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位的化学成分进行研究,从中分离得到 14 个化合物,并分别鉴定为 *N*-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyethyl]-3-(4-methoxyphenyl) prop-2-enamide (1), 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl] acrylamide (2), *N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺 (3), *N*-顺式阿魏酰基酪胺 (4), *N*-*trans*-feruloyl-3', 4'-dihydroxyphenylethylamine (5), *N*-反式阿魏酰基酪胺 (6), *N*-反式-对-香豆酰基酪胺 (7), 草夹竹桃苷 (8), daturataturin A (9), baimantuoluoside H (10), daturametelin A (11), 柑橘苷 A (12), 9,12,13-三羟基-10,15-十八碳二烯酸甲酯 (13), (9*E*)-8,11,12-三羟基-十八碳烯酸甲酯 (14)。其中,化合物 1,8 为首次从茄科植物中分离得到,化合物 2~5 为首次从曼陀罗属植物中分离得到。

## 1 材料

2535-2487-2414 型制备型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司), Bruker-400 型超导核磁共振光谱仪(德国 Bruker 公司,以四甲基硅烷为内标), ESI-Xevo Q-TOF 型液质联用色谱仪(美国 Waters 公司); XBridge™ Prep Phenyl C<sub>18</sub> 半制备色谱柱(10 mm × 250 mm, 5 μm, 美国 Waters 公司), 柱色谱反相 ODS-AM(日本 YMC 公司), 柱色谱硅胶(80~100, 200~300 目, 青岛海洋化工厂), 薄层色谱用硅胶(Silica gel 60 F<sub>254</sub>) 和 RP<sub>18</sub> 反相(德国 Merck 公

司), HPLC 用试剂为色谱纯(百灵威科技有限公司), 柱色谱所用试剂均为分析纯(西陇科学股份有限公司)。

洋金花茎采收于黑龙江省哈尔滨市, 经黑龙江中医药大学药学院药用植物教研室樊锐锋副教授鉴定为茄科曼陀罗属植物白曼陀罗 *Datura metel* 的干燥茎。原植物标本(20140905)保存于黑龙江中医药大学药学院中药化学实验室。

## 2 提取分离

取干燥的洋金花茎(55 kg)用 70% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 过滤, 减压回收溶剂, 得提取物 10.4 kg。将提取物与水均匀混悬, 依次用石油醚、乙酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 将萃取液分别减压浓缩至浸膏状。取乙酸乙酯部位浸膏(240 g)经正相硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇系统(1:0~0:1)梯度洗脱, 洗脱液经薄层色谱检识合并得 18 个组分(Fr. A~Fr. R)。其中, Fr. F 经正相硅胶柱色谱分离, 得 Fr. F-1~Fr. F-13 共 13 个组分, Fr. F-7 经半制备型 HPLC 分离得化合物 6(24.7 mg) 和 4(9.5 mg)。Fr. G 经正相硅胶柱色谱分离, 得 Fr. G-1~Fr. G-12 共 12 个组分, Fr. G-6 经半制备型 HPLC 分离得化合物 5(28.0 mg)。Fr. H 经正相硅胶柱色谱分离, 得 Fr. H-1~Fr. H-20 共 20 个组分, Fr. H-9 析出结晶即得化合物 7(8.0 mg)。Fr. I 经正相硅胶柱色谱分离, 得 Fr. I-1~Fr. I-9 共 9 个组分, Fr. I-3 经半制备型 HPLC 分离得化合物 2(3.8 mg), Fr. I-7 经半制备型 HPLC 分离得化合物 1(10.8 mg)。Fr. J 经正相硅胶柱色谱分离, 得 Fr. J-1~Fr. J-10 共 10 个组分, Fr. J-6 经半制备型 HPLC 分离得化合物 3(4.5 mg), Fr. J-3 经半制备型 HPLC 分离得化合物 13(5.9 mg) 和 14(11.0 mg)。Fr. K 经正相硅胶柱色谱分离, 得 Fr. K-1~Fr. K-11 共 11 个组分, Fr. K-7 经半制备型 HPLC 分离得化合物 10(15.5 mg) 和 11(27.0 mg)。Fr. M 经正相硅胶柱色谱分离, 得 Fr. M-1~Fr. M-8 共 8 个组分, Fr. M-5 经半制备型 HPLC 分离得化合物 9(154.1 mg)。Fr. N 经正相硅胶柱色谱分离, 得 Fr. N-1~Fr. N-9 共 9 个组分, Fr. N-6 经半制备型 HPLC 分离得化合物 12(22.4 mg); Fr. N-7 经 ODS 反相柱色谱, 以甲醇-水系统(1:9~1:0)进行梯度洗脱, 得 Fr. N-7-1~Fr. N-7-10 共 10 个组分, Fr. N-7-3 经半制备型 HPLC 分离得化合物 8(7.8 mg)。化合物 1~14 的化学结构及分离流程见图 1 和图 2。

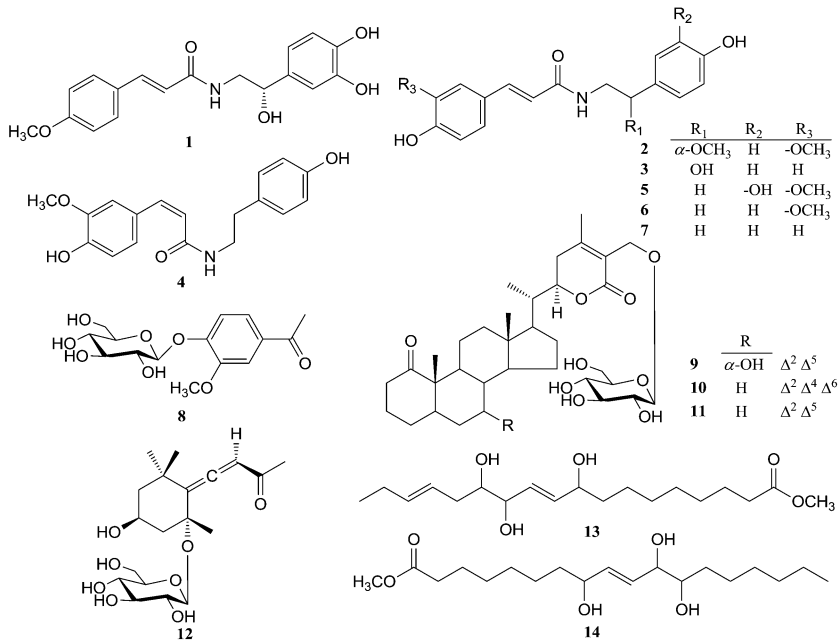
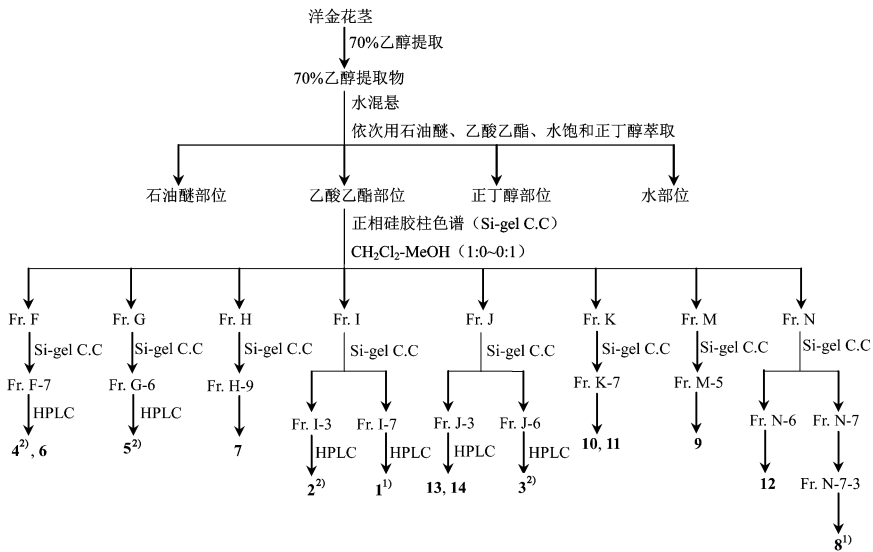


图 1 化合物 1~14 化学结构

Fig.1 Structures of compounds 1-14



<sup>1)</sup>首次从茄科中分离得到,<sup>2)</sup>首次从曼陀罗中分离得到;Si-gel C. C 采用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH 系统, ODS 柱色谱和 HPLC 均采用 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O 系统

图 2 洋金花茎化学成分分离纯化流程

Fig.2 Separation and purification flow chart of chemical constituents from stems of *Datura metel*

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 黄色无定形粉末, 分子式 C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>, HR-ESI-MS *m/z* 330.133 2 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.44 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-3), 7.22 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2''', 6'''), 7.11 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2''), 7.02 (1H, dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, H-6''), 6.80 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5''), 6.77 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3''', 5'''), 6.46 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-2'), 4.72 (1H, dd, *J* = 7.8, 4.9 Hz, H-2'), 3.87 (3H, s, 4'''-OCH<sub>3</sub>), 3.43 (1H, dd, *J* = 13.6, 7.8 Hz, H-1')

a), 3.53 (1H, dd, *J* = 13.6, 4.9 Hz, H-1'b)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 169.5 (C-1), 158.1 (C-4'''), 149.9 (C-3'''), 149.3 (C-4''), 142.3 (C-3), 134.8 (C-1''), 128.5 (C-2''', 6'''), 128.3 (C-1'''), 123.3 (C-6''), 118.7 (C-2), 116.5 (C-5''), 116.1 (C-3''', 5'''), 111.6 (C-2''), 73.5 (C-2'), 56.4 (4'''-OCH<sub>3</sub>), 48.3 (C-1')。以上数据与文献[12]报道质谱数据内容基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为 *N*-[2-(3, 4-dihydroxyphenyl)-2-hydroxyethyl]-3-(4-methoxyphenyl) prop-2-enamide。

化合物**2** 黄色无定形粉末,分子式 $C_{19}H_{21}NO_5$ , HR-ESI-MS  $m/z$  344.148 7  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :7.43 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-3), 7.16 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2'', 6''), 7.12 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'''), 7.02 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, H-6'''), 6.80 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3'', 5''), 6.78 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'''), 6.47 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-2), 4.24 (1H, dd,  $J = 8.4, 4.6$  Hz, H-2'), 3.88 (3H, s, 3''-OCH<sub>3</sub>), 3.51 (1H, dd,  $J = 13.7, 4.6$  Hz, H-1'b), 3.39 (1H, dd,  $J = 13.7, 8.4$  Hz, H-1'a), 3.21 (3H, s, 2'-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :169.2 (C-1), 158.6 (C-4''), 149.9 (C-4'''), 149.3 (C-3'''), 142.2 (C-3), 131.5 (C-1''), 129.2 (C-2'', 6''), 128.3 (C-1'''), 123.3 (C-6'''), 118.7 (C-2), 116.5 (C-5'''), 116.3 (C-3'', 5'), 111.6 (C-2'''), 83.3 (C-2'), 56.8 (2'-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (3''-OCH<sub>3</sub>), 47.1 (C-1')。以上数据与文献[13]报道基本一致,故鉴定化合物**2**为3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-*N*-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl]acrylamide。

化合物**3** 白色无定形粉末,分子式 $C_{17}H_{17}NO_4$ , HR-ESI-MS  $m/z$  322.106 9  $[M + Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :7.44 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-3), 7.40 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-5, 9), 7.21 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-4'), 6.78 (2H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-6, 8), 6.75 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5', 7'), 6.43 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-2), 4.71 (1H, dd,  $J = 7.9, 4.9$  Hz, H-2'), 3.52 (1H, dd,  $J = 13.6, 4.9$  Hz, H-1'a), 3.42 (1H, dd,  $J = 13.6, 7.9$  Hz, H-1'b)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :169.6 (C-1), 160.6 (C-6'), 158.1 (C-7), 142.0 (C-3), 134.8 (C-3'), 130.6 (C-5, 9), 128.5 (C-4', 8'), 127.7 (C-4), 118.3 (C-2), 116.7 (C-6, 8), 116.1 (C-5', 7'), 73.5 (C-2'), 47.8 (C-1')。以上数据与文献[14]报道基本一致,故鉴定化合物**3**为*N*-反式-对-香豆酰基章鱼胺(*N-trans-p*-coumaroyloctopamine)。

化合物**4** 白色无定形粉末,分子式 $C_{18}H_{19}NO_4$ , HR-ESI-MS  $m/z$  314.138 4  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :7.35 (1H, d,  $J = 1.9$  Hz, H-2'), 6.99 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6), 6.92 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.9$  Hz, H-6'), 6.73 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 6.68 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5), 6.60 (1H, d,  $J = 12.6$  Hz, H-7'), 5.80 (1H, d,  $J = 12.6$  Hz, H-8'), 3.82 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>), 3.39 (2H, t,  $J = 7.4$

Hz, H-8), 2.69 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-7)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :170.3 (C-9'), 156.9 (C-4), 148.6 (C-4'), 148.5 (C-3'), 138.4 (C-7'), 131.2 (C-1), 130.7 (C-2, 6), 128.6 (C-1'), 124.8 (C-6'), 121.7 (C-8'), 116.2 (C-3, 5), 115.8 (C-5'), 114.0 (C-2'), 56.4 (3'-OCH<sub>3</sub>), 42.4 (C-8), 35.6 (C-7)。以上数据与文献[15]报道基本一致,故鉴定化合物**4**为*N*-顺式阿魏酰基酪胺(*N-cis-feruloyltyramine*)。

化合物**5** 黄色无定形粉末,分子式 $C_{18}H_{19}NO_5$ , HR-ESI-MS  $m/z$  330.134 6  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :7.43 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H- $\beta$ ), 7.10 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2), 7.01 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.5$  Hz, H-6), 6.79 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5), 6.69 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.67 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 6.55 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, H-6'), 6.40 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H- $\alpha$ ), 3.86 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.45 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H- $\alpha'$ ), 2.69 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H- $\beta'$ )。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :169.2 (C = O), 149.8 (C-3), 149.3 (C-4), 146.3 (C-3'), 144.8 (C-4'), 142.0 (C- $\beta$ ), 132.1 (C-1'), 128.3 (C-1), 123.2 (C-6), 121.1 (C-6'), 118.8 (C- $\alpha$ ), 117.0 (C-2'), 116.5 (C-5, 5'), 111.6 (C-2), 56.4 (3-OCH<sub>3</sub>), 42.6 (C- $\alpha'$ ), 36.1 (C- $\beta'$ )。以上数据与文献[16]报道基本一致,故鉴定化合物**5**为*N-trans-feruloyl-3',4'-dihydroxyphenyl-ethylamine*。

化合物**6** 白色无定形粉末,分子式 $C_{18}H_{19}NO_4$ , HR-ESI-MS  $m/z$ : 314.138 1  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :7.43 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-8'), 7.10 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2'), 7.04 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-2, 6), 7.00 (1H, dd,  $J = 8.2, 1.7$  Hz, H-6'), 6.79 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 6.71 (2H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-3, 5), 6.40 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-7'), 3.86 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.46 (2H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-8), 2.74 (2H, t,  $J = 7.3$  Hz, H-7)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ :169.2 (C = O), 156.9 (C-4), 149.8 (C-4'), 149.3 (C-3'), 142.0 (C-7'), 131.3 (C-1), 130.8 (C-2, 6), 128.3 (C-1'), 123.2 (C-6'), 118.8 (C-8'), 111.6 (C-2'), 116.5 (C-5'), 116.3 (C-3, 5), 56.4 (OCH<sub>3</sub>), 42.6 (C-8), 35.8 (C-7)。以上数据与文献[17]报道基本一致,故鉴定化合物**6**为*N*-反式阿魏酰基酪胺(*N-trans-feruloyl tyramine*)。

化合物**7** 白色无定形粉末,分子式 $C_{17}H_{17}NO_3$ ,

HR-ESI-MS  $m/z$  284.128 0 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.39 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-2, 6), 6.78 (2H, d,  $J$  = 8.6 Hz, H-3, 5), 6.38 (1H, d,  $J$  = 15.7 Hz, H-7), 7.44 (1H, d,  $J$  = 15.7 Hz, H-8), 7.04 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.71 (2H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-3', 5'), 2.74 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz, H-7'), 3.45 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz, H-8')。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 127.8 (C-1), 130.7 (C-2, 6), 116.7 (C-3, 5), 160.5 (C-4), 141.8 (C-7), 118.4 (C-8), 169.3 (C-9), 131.3 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 156.9 (C-4'), 35.8 (C-7'), 42.6 (C-8')。以上数据与文献[18]报道基本一致,故鉴定化合物7为*N*-反式-对-香豆酰基酪胺(*trans-N-p-coumaroyltyramine*)。

化合物8 白色无定形粉末,分子式C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, HR-ESI-MS  $m/z$  351.104 4 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.64 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 1.9 Hz, H-6), 7.57 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-2), 7.22 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5), 5.04 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz, H-1'), 3.90 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 1.8 Hz, H-6'b), 3.69 (1H, dd,  $J$  = 12.0, 5.3 Hz, H-6'a), 3.40 ~ 3.55 (4H, m, H-2' ~ 5'), 2.56 (3H, s, H-8)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 199.4 (C-7), 152.6 (C-4), 150.6 (C-3), 132.9 (C-1), 124.4 (C-6), 116.2 (C-5), 112.4 (C-2), 101.8 (C-1'), 78.4 (C-3'), 77.9 (C-5'), 74.7 (C-2'), 71.2 (C-4'), 62.4 (C-6'), 56.6 (3-OCH<sub>3</sub>), 26.4 (C-8)。以上数据与文献[19]报道基本一致,故鉴定化合物8为草夹竹桃苷(*androsin*)。

化合物9 白色无定形粉末,分子式C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>10</sub>, HR-ESI-MS  $m/z$  639.312 2 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 6.94 (1H, ddd,  $J$  = 10.0, 4.8, 2.4 Hz, H-3), 5.85 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 2.0 Hz, H-2), 5.80 (1H, d,  $J$  = 5.0 Hz, H-6), 4.62 (1H, d,  $J$  = 11.2 Hz, H-27a), 4.49 (1H, dt,  $J$  = 13.5, 3.2 Hz, H-22), 4.46 (1H, d,  $J$  = 11.2 Hz, H-27b), 4.34 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-1'), 3.86 (1H, dd,  $J$  = 11.8, 2.0 Hz, H-6'a), 3.79 (1H, t,  $J$  = 4.4 Hz, H-7), 3.68 (1H, dd,  $J$  = 11.8, 5.0 Hz, H-6'b), 3.37 (1H, m, H-4a), 3.34 (1H, m, H-3'), 3.28 (2H, m, H-4', 5'), 3.17 (1H, t,  $J$  = 8.3 Hz, H-2'), 2.94 (1H, dd,  $J$  = 21.7, 4.7 Hz, H-4b), 2.58 (1H, dd,  $J$  = 17.6, 13.5 Hz, H-23a), 2.24 (1H, dd,  $J$  = 17.6, 2.7 Hz, H-23b), 2.14 (3H, s, H-28), 2.02 (1H, m, H-9), 1.99 (1H, m, H-20), 1.98 (1H, m, H-8), 1.95 (1H, m, H-

12a), 1.82 (3H, m, H-11, 16a), 1.60 (1H, m, H-15a), 1.42 (1H, m, H-16b), 1.40 (1H, m, H-14), 1.35 (1H, m, H-15b), 1.30 (1H, m, H-12b), 1.24 (3H, s, H-19), 1.19 (1H, m, H-17), 1.05 (3H, d,  $J$  = 6.5 Hz, H-21), 0.79 (3H, s, H-18)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 205.7 (C-1), 168.6 (C-26), 160.5 (C-24), 147.8 (C-3), 141.6 (C-5), 128.4 (C-6), 127.6 (C-2), 123.6 (C-25), 103.9 (C-1'), 80.2 (C-22), 78.0 (C-3', 5'), 75.0 (C-2'), 71.6 (C-4'), 64.8 (C-7), 63.7 (C-27), 62.8 (C-6'), 53.2 (C-14), 52.3 (C-17), 51.0 (C-10), 43.6 (C-13), 40.8 (C-12), 40.5 (C-9), 39.5 (C-20), 36.5 (C-8), 34.5 (C-4), 30.9 (C-23), 28.3 (C-16), 25.1 (C-15), 24.7 (C-11), 21.0 (C-28), 18.9 (C-19), 14.0 (C-21), 12.4 (C-18)。以上数据与文献[20]报道基本一致,故鉴定化合物9为daturaturin A。

化合物10 白色无定形粉末,分子式C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>O<sub>9</sub>, HR-ESI-MS  $m/z$  621.302 0 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.11 (1H, dd,  $J$  = 9.6, 6.2 Hz, H-3), 6.20 (1H, dd,  $J$  = 9.9, 2.7 Hz, H-6), 6.03 (1H, d,  $J$  = 6.2 Hz, H-4), 5.88 (2H, d,  $J$  = 9.6 Hz, H-2, 7), 4.62 (1H, d,  $J$  = 11.2 Hz, H-27a), 4.49 (1H, dt,  $J$  = 13.2, 3.4 Hz, H-22), 4.46 (1H, d,  $J$  = 11.2 Hz, H-27b), 4.32 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd,  $J$  = 11.8, 1.7 Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd,  $J$  = 11.6, 5.5 Hz, H-6'b), 3.34 (1H, m, H-3'), 3.26 (2H, m, H-4', 5'), 3.15 (1H, t,  $J$  = 8.4 Hz, H-2'), 2.55 (1H, m, H-23a), 2.37 (1H, t,  $J$  = 10.2 Hz, H-8), 2.19 (2H, m, H-15a, 23b), 2.12 (3H, s, H-28), 2.06 (1H, m, H-12a), 1.97 (1H, m, H-20), 1.82 (2H, m, H-11a, 16a), 1.70 (1H, m, H-15b), 1.55 (1H, m, H-9), 1.46 (1H, m, H-16b), 1.36 (1H, m, H-11b), 1.28 (1H, m, H-14), 1.26 (1H, m, H-17), 1.24 (3H, s, H-19), 1.18 (1H, m, H-12b), 1.03 (3H, d,  $J$  = 6.7 Hz, H-21), 0.86 (3H, s, H-18)。 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 207.2 (C-1), 168.6 (C-26), 160.3 (C-24), 157.5 (C-5), 143.2 (C-3), 136.2 (C-7), 128.5 (C-6), 125.8 (C-2), 123.7 (C-25), 118.4 (C-4), 104.0 (C-1'), 80.0 (C-22), 78.0 (C-3', 5'), 75.0 (C-2'), 71.6 (C-4'), 63.6 (C-27), 62.8 (C-6'), 55.1 (C-14), 53.1 (C-17), 52.3 (C-10), 48.7 (C-9), 45.0 (C-13), 41.0 (C-12), 40.4 (C-20), 39.3 (C-8), 30.8 (C-23), 28.1 (C-16), 25.0 (C-11), 23.7 (C-15), 20.8

(C-28), 20.6 (C-19), 13.7 (C-21), 12.2 (C-18)。以上数据与文献[7]报道基本一致,故鉴定化合物**10**为 baimantuoluoside H。

化合物**11** 白色无定形粉末,分子式 $C_{34}H_{48}O_9$ , HR-ESI-MS  $m/z$  601.339 8  $[M + H]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 6.91 (1H, ddd,  $J = 10.0, 4.9, 2.4$  Hz, H-3), 5.82 (1H, dd,  $J = 10.0, 2.1$  Hz, H-2), 5.61 (1H, d,  $J = 5.9$  Hz, H-6), 4.62 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-27a), 4.47 (1H, dt,  $J = 13.8, 3.4$  Hz, H-22), 4.46 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-27b), 4.33 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd,  $J = 12.0, 1.7$  Hz, H-6'a), 3.67 (1H, dd,  $J = 12.0, 4.5$  Hz, H-6'b), 3.35 (1H, m, H-4), 3.34 (1H, m, H-3'), 3.26 (2H, m, H-4', 5'), 3.16 (1H, t,  $J = 8.2$  Hz, H-2'), 2.87 (1H, dd,  $J = 21.4, 4.8$  Hz, H-4b), 2.57 (1H, dd,  $J = 18.2, 13.8$  Hz, H-23a), 2.20 (1H, dd,  $J = 18.2, 3.2$  Hz, H-23b), 2.18 (1H, m, H-11a), 2.13 (3H, s, H-28), 2.03 (1H, m, H-12a), 2.02 (1H, m, H-7a), 1.96 (1H, m, H-20), 1.82 (1H, m, H-9), 1.80 (1H, m, H-16), 1.67 (1H, m, H-15a), 1.59 (1H, m, H-11b), 1.58 (1H, m, H-7b), 1.47 (1H, m, H-8), 1.39 (1H, m, H-16b), 1.37 (1H, m, H-12b), 1.28 (1H, m, H-14), 1.25 (3H, s, H-19), 1.17 (1H, m, H-15b), 1.16 (1H, m, H-17), 1.04 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-21), 0.78 (3H, s, H-18)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 207.1 (C-1), 168.7 (C-26), 160.5 (C-24), 148.4 (C-3), 137.3 (C-5), 128.2 (C-2), 125.8 (C-6), 123.6 (C-25), 103.9 (C-1'), 80.2 (C-22), 78.0 (C-3', 5'), 75.0 (C-2'), 71.5 (C-4'), 63.6 (C-27), 62.7 (C-6'), 57.6 (C-14), 53.2 (C-17), 51.8 (C-10), 44.5 (C-9), 43.8 (C-13), 41.0 (C-12), 40.4 (C-20), 34.5 (C-4), 34.4 (C-8), 31.9 (C-7), 30.8 (C-23), 28.2 (C-16), 25.4 (C-15), 24.9 (C-11), 20.8 (C-28), 19.5 (C-19), 13.8 (C-21), 12.3 (C-18)。以上数据与文献[21]报道基本一致,故鉴定化合物**11**为 daturametelin A。

化合物**12** 白色无定形粉末,分子式 $C_{19}H_{30}O_8$ , HR-ESI-MS  $m/z$  409.183 0  $[M + Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.89 (1H, s, H-1'), 4.52 (1H, d,  $J = 7.8$  Hz, H-8), 4.32 (1H, m, H-3), 3.82 (1H, m, H-6'b), 3.61 (1H, m, H-6'a), 3.21 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.13 (1H, t,  $J = 7.8$  Hz, H-2'), 2.47 (1H, d,  $J = 12.5$  Hz, H-2b), 2.19 (3H, s, H-10), 1.91 (1H, d,  $J = 12.5$  Hz, H-4b), 1.46 (3H, s,

H-13), 1.38 (2H, overlapped, H-2a, 4a), 1.37 (3H, s, H-11), 1.14 (3H, s, H-12)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 213.0 (C-7), 200.8 (C-9), 119.1 (C-6), 101.4 (C-8), 98.6 (C-1'), 78.8 (C-5), 78.6 (C-3'), 77.8 (C-5'), 75.3 (C-2'), 71.7 (C-4'), 63.8 (C-3), 62.9 (C-6'), 49.9 (C-2), 48.0 (C-4), 37.1 (C-1), 32.5 (C-12), 30.1 (C-11), 26.7 (C-10), 26.6 (C-13)。以上数据与文献[22]报道基本一致,故鉴定化合物**12**为柑橘苷 A (citroside A)。

化合物**13** 黄色无定形粉末,分子式 $C_{19}H_{34}O_5$ , HR-ESI-MS  $m/z$  365.231 5  $[M + Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.72 (2H, m, H-10, 11), 5.45 (2H, m, H-15, 16), 4.06 (1H, m, H-9), 3.95 (1H, t,  $J = 5.1$  Hz, H-12), 3.64 (3H, s,  $OCH_3$ ), 3.45 (1H, m, H-13), 2.35 (1H, m, H-14a), 2.30 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-2), 2.09 (3H, m, H-17, 14b), 1.59 (2H, m, H-3), 1.49 (2H, m, H-8), 1.32 (8H, s, H-4, 5, 6, 7), 0.95 (3H, t,  $J = 7.5$  Hz, H-18)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 176.0 (C-1), 136.5 (C-10), 134.4 (C-15), 131.1 (C-11), 126.4 (C-16), 75.9 (C-12), 75.8 (C-13), 73.0 (C-9), 52.0 ( $OCH_3$ ), 38.3 (C-8), 34.8 (C-2), 31.5 (C-14), 30.5 (C-7), 30.4 (C-6), 30.1 (C-5), 26.5 (C-4), 26.3 (C-3), 21.7 (C-17), 14.6 (C-18)。以上数据与文献[23]报道基本一致,故鉴定化合物**13**为 9,12,13-三羟基-10,15-十八碳二烯酸甲酯 (methyl-9,12,13-trihydroxyoctadeca-10,15-dienoate)。

化合物**14** 黄色无定形粉末,分子式 $C_{19}H_{36}O_5$ , HR-ESI-MS  $m/z$  367.247 0  $[M + Na]^+$ 。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.72 (1H, dd,  $J = 15.4, 5.3$  Hz, H-9), 5.65 (1H, dd,  $J = 15.4, 5.3$  Hz, H-10), 4.04 (1H, dd,  $J = 11.5, 6.1$  Hz, H-8), 3.91 (1H, m, H-11), 3.64 (3H, s, H-1'), 3.40 (1H, m, H-12), 2.30 (2H, t,  $J = 7.4$  Hz, H-2), 1.59 (2H, m, H-3), 1.51 (6H, m, H-7, 14, 15), 1.32 (12H, overlapped, H-4, 5, 6, 13, 16, 17), 0.90 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-18)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 176.0 (C-1), 136.5 (C-9), 131.1 (C-10), 76.5 (C-11), 75.8 (C-12), 73.0 (C-8), 52.0 (C-1'), 38.3 (C-7), 34.8 (C-2), 33.6 (C-13), 33.2 (C-16), 30.6 (C-15), 30.4 (C-5), 30.1 (C-4), 26.6 (C-14), 26.5 (C-6), 26.0 (C-3), 23.7 (C-17), 14.4 (C-18)。以上数据与文献[24]报道基本一致,故鉴定化合物**14**为 (9E)-8,11,12-三羟基-十八碳烯酸甲酯 [(9E)-8,

11,12-trihydroxyoctadecenoic acid methyl ester]。

#### 4 讨论

洋金花具有平喘止咳、解痉镇痛等功效及抗炎、免疫抑制等生物活性,而发挥这些功效及生物活性的药效物质基础主要为生物碱类及醉茄内酯类化合物等<sup>[25-26]</sup>。本研究从洋金花茎中分离得到 14 个化合物,主要包括 7 个生物碱类化合物,3 个醉茄内酯类化合物等,且二者含量较大,分离得到的化合物类型与洋金花中存在的具有生物活性的药效物质基础基本一致。这些成分地发现丰富了洋金花茎的化学成分,初步阐明了其药效物质基础,为深入阐明洋金花茎的药效物质基础和进一步开发利用这一药用资源提供了实验基础和科学依据。

#### [参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 267.

[2] KUANG H X, YANG B Y, TANG L, et al. Baimantuolusides A-C, three new withanolide glucosides from the flower of *Datura metel* L. [J]. *Helv Chim Acta*, 2009, 92(7): 1315-1323.

[3] 王欣, 刘艳, 夏永刚, 等. 洋金花的化学成分研究(V) [J]. *中医药信息*, 2013, 30(3): 17-19.

[4] YANG B Y, XIA Y G, WANG Q H, et al. Baimantuolusides D-G, four new withanolide glucosides from the flower of *Datura metel* L. [J]. *Arch Pharm Res*, 2010, 33(8): 1143-1148.

[5] YANG B Y, XIA Y G, WANG Q H, et al. Two new amide alkaloids from the flower of *Datura metel* L. [J]. *Fitoterapia*, 2010, 81(8): 1003-1005.

[6] 刘艳, 杨炳友, 刘涤航, 等. 洋金花中黄酮类化合物研究[J]. *中医药信息*, 2015, 32(3): 1-3.

[7] YANG B Y, XIA Y G, LIU Y, et al. New antiproliferative and immunosuppressive withanolides from the seeds of *Datura metel* [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 8(5): 92-96.

[8] YANG B Y, GUO R, LI T, et al. New anti-inflammatory withanolides from the leaves of *Datura metel* L. [J]. *Steroids*, 2014, 87(13): 26-34.

[9] 杨炳友, 余现, 刘艳, 等. 洋金花种子的化学成分研究(III) [J]. *中医药学报*, 2015, 43(4): 7-9.

[10] XUE J, SUN Y C, WEI Q, et al. Chemical composition and cytotoxicity of the essential oil from different parts of *Datura metel* [J]. *Nat Prod Res*, 2016, 30(17): 1938-1940.

[11] 朱红霞, 冯睿蕊, 胡林峰. 曼陀罗提取物抑菌活性初步研究[J]. *河南科技学院学报*, 2015, 43(2):

30-32.

[12] Khan K M, Maharvi G M, Abbaskhan A, et al. Three tyrosinase inhibitors and antioxidant compounds from *Salsola foetida* [J]. *Helv Chim Acta*, 2003, 86(2): 457-464.

[13] Lee C H, Kim J H, Lee H, et al. Two new constituents of *Isodon excisus* and their evaluation in an apoptosis inhibition assay [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(5): 659-660.

[14] FENG J, HU M, JIN Y J, et al. Radical scavenging constituents from leaf of *Humulus scandens* [J]. *Asian J Chem*, 2016, 28(8): 1820-1822.

[15] 唐鑫, 裴刚, 周忠玉, 等. 牛膝根化学成分研究[J]. *热带亚热带植物学报*, 2013, 21(1): 57-62.

[16] El-Gamal A A, Takeya K, Itokawa H, et al. Studies on chemical constituents of *Atraphaxis spinosa* L. var. *sinaica* Boiss [J]. *J Nat Med*, 1994, 48(4): 304-306.

[17] KAN S Q, CHEN G Y, HAN C R, et al. Chemical constituents from the roots of *Xanthium sibiricum* [J]. *Nat Prod Res*, 2011, 25(13): 1243-1249.

[18] YANG B Y, XIA Y G, CHEN D, et al. Chemical constituents from the flower of *Datura metel* [J]. *Chin J Nat Med*, 2010, 8(6): 429-432.

[19] 任凤霞, 张爱军, 赵毅民. 鹿蹄草化学成分研究 II [J]. *解放军药理学学报*, 2008, 24(4): 301-304.

[20] 潘娟. 醉茄内酯类化学成分研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 2015.

[21] Shingu K, Kajimoto T, Furusawa Y, et al. The structures of daturametelin A and B [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(10): 4359-4361.

[22] 何晶晶, 解静, 韩竹箴, 等. 落花生枝叶正丁醇部位的化学成分研究[J]. *中草药*, 2009, 40(5): 681-683.

[23] 费永和. 葵花籽的化学成分研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.

[24] YANG X J, WONG M S, WANG N L, et al. A new eudesmane derivative and a new fatty acid ester from *Sambucus williamsii* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(5): 676-678.

[25] 王秋红, 肖洪彬, 杨炳友, 等. 洋金花治疗银屑病有效部位的药理作用研究(I)-抗炎、抗瘙痒及抗过敏作用[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2008, 14(2): 49-51.

[26] 王秋红, 肖洪彬, 杨炳友, 等. 洋金花治疗银屑病有效部位的药理作用研究(II)-对免疫功能、上皮细胞有丝分裂及皮肤角化的影响[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2008, 14(11): 32-34.

[责任编辑 顾雪竹]