

IZOALANTOLAKTON, OSNOVNI SASTOJAK
ETARSKOG ULJA PODZEMNIH ORGANA *TELEKIA*
SPECIOSA (SCHREB.) BAUMG., ASTERACEAE

JEAN-CLAUDE CHALCHAT

*Laboratorija za hemiju etarskih ulja, Univerzitet Blaise Pascal de Clermont,
Campus des Cézeaux, 24 Avenue des Landais, 63177 Aubière CEDEX, Francuska*

ZORAN MAKSIMOVIĆ*, SILVANA PETROVIĆ

*Institut za farmakognosiju, Farmaceutski fakultet Univerziteta u Beogradu,
Vojvode Stepe 450, 11221 Beograd, Srbija i Crna Gora*

Kratak sadržaj

U ovom radu prikazani su rezultati ispitivanja hemijskog sastava etarskog ulja podzemnih organa samoniklog crnog omara, *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. (Asteraceae). Etarsko ulje je dobijeno destilacijom prethodno osušenog i usitnjjenog korena sa rizomom, sa prinosom od 1,73 %. Primenom GC i GC/MS analize, u etarskom ulju je dokazano prisustvo više sastojaka (u tragovima), od kojih je glavni izoalantolakton, koji čini 95 % mase etarskog ulja. Hemijska struktura izoalantolaktona, potvrđena je primenom IR, MS, ¹H i ¹³C NMR spektroskopije.

Ključne reči: *Telekia speciosa*, Asteraceae, rizom i koren,
sastav etarskog ulja, izoalantolakton.

* Autor za korespondenciju. E-mail: zmaksim1@pharmacy.bg.ac.yu

Uvod

Na teritoriji Evrope, rod *Telekia* Baumg., *Asteraceae* je predstavljen sa svega dve vrste: *Telekia speciosa* (Shreb.) Baumg. i *Telekia speciosissima* (L.) Less. Obe su višegodišnje zeljaste biljke sa naizmeničnim, širokim, celim listovima i krupnim, heterogamnim glavicama, koje mogu biti pojedinačne ili u grozdastim cvastima. Dok je *T. speciosissima* srazmerno retka, sa uzanim arealom koji se prostire u severnoj Italiji između jezera Lago i Garda, *T. speciosa* (crni oman, veliki volujak) je rasprostranjena u istočnoj i srednjoj Evropi, kao i na Balkanskom poluostrvu. Ponegde se i gaji, kao ukrasna biljka (1). Jedini je predstavnik roda *Telekia* u flori Srbije i može se naći pored manjih vodenih tokova u planinskim šumama (2).

Hemijski sastojci organa ove biljne vrste do sada su bili predmet nekoliko naučnih istraživanja. Iz podzemnih organa *T. speciosa* izolovan je veći broj seskviterpenoida iz grupe pseudogvajanolida, eudezmanolida i ksantanolida (3-5). U lipofilnim ekstraktima nadzemnih delova biljke ispitana je sastav frakcije slobodnih masnih kiselina (6), a izolovana je i hemijski okarakterisana smesa β -sitosterola i stigmasterola (7).

Prema našim saznanjima, hemijski sastav etarskog ulja podzemnih organa ove biljne vrste do sada nije istraživan; stoga je postao predmetom našeg naučnog interesovanja.

Eksperimentalni deo

Poreklo biljnog materijala

Biljni materijal (koren sa rizomom) sakupljen je na tipičnom staništu, sa obala potoka koji protiče blizu Lipova, sela u okolini Kolašina (Crna Gora), tokom perioda punog cvetanja. Biljni materijal je pažljivo opran, isečen na sitnije komade i osušen na sobnoj temperaturi, na senovitom i dobro provetrenom mestu.

Izolacija i određivanje sadržaja etarskog ulja

Usitnjeni biljni materijal (po 100 g) je destilovan u skladu sa propisom monografije Ph. Jug. II *Chamomillae flos* (8).

Gasno-hromatografska (GC i GC/MS) analiza sastava etarskog ulja

GC analiza je izvršena na uređaju DELSI 121 C, opremljenim WCOT kapilarnom kolonom (25 m x 0,3 mm; stacionarna faza CP WAX 51, debljina sloja 0,15 µm) uz plameno-jonizacioni detektor, upotrebom azota kao gasa nosača. Nakon 5 minuta na 50 °C, temperatura kolone je povećana na 210 °C, brzinom od 2 °C/min. GC/MS analiza je izvedena protokom helijuma kao gasa nosača na istom instrumentu, opremljenim WCOT kapilarnom kolonom (50 x 0,3 mm; stacionarna faza CP WAX 51; debljina sloja 0,25 µm) i VG 70 masenim spektrometrom (energija ionizacije 70 eV), uz povećanje temperature kolone sa 50 na 230 °C brzinom od 3 °C/min. Identifikacija sastojaka je izvršena poređenjem masenih spektara eluiranih komponenata sa spektrima poredbenih supstanci.

Hemijska karakterizacija izoalantolaktona

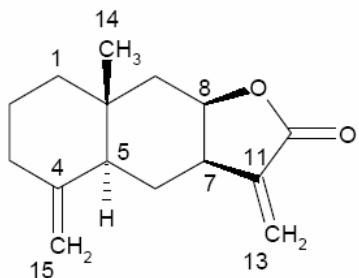
^1H i ^{13}C NMR spektri izoalantolaktona snimljeni su u deuterohloroformu (CDCl_3), na uređaju Bruker (400 i 100 MHz). Analizirani maseni spektri komponenata eluiranih sa kolone snimljeni su na VG 70 masenom spektrometru tehnikom elektronskog udara, uz energiju ionizacije 70 eV, a IR spektri na uređaju Perkin-Elmer iz rastvora etarskog ulja u deuterometanolu (CD_3OD) i CDCl_3 tehnikom filma (debljina sloja 0,25 mm).

Rezultati

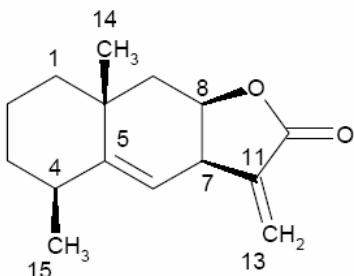
Opisanom metodologijom, utvrđeno je da podzemni organi *T. speciosa* sadrže 1,73 % etarskog ulja. Rezultat predstavlja srednju vrednost šest uzastopnih gravimetrijskih određivanja.

Dobijeno etarsko ulje na sobnoj temperaturi predstavlja bezbojnu, opalescentnu masu polučvrste konzistencije, blagog, aromatičnog i prijatnog mirisa, koja hlađenjem i stajanjem kristališe u vidu neprozirnih, dugih, tankih i svilastih igličastih kristala.

GC i GC/MS analizom, utvrđeno je da glavnu komponentu etarskog ulja (95 %) čini izoalantolakton (Slika 1a). U ulju je takođe registrovano prisustvo još jednog seskviterpenskog laktona (u tragovima) čija struktura nije identifikovana. Ostali sastojci, takođe prisutni u tragovima, nisu analizirani.



a)



b)

Slika 1. a) 4(15),11(13)-eudezmadien-12,8-olid (izoalantolakton)
b) 5,11(13)-eudezmadien-12,8-olid (alantolakton)

Figure 1. a) 4(15),11(13)-eudesmadien-12,8-olide (isoalantolactone)
 b) 5,11(13)-eudesmadien-12,8-olide (alantolactone)

Identifikacija izoalantolaktona kao dominantne komponente ispitivanog etarskog ulja, potvrđena je primenom IR, MS, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopije. IR (CD_3OD , cm^{-1}): 2950, 2850, 1770 (γ -laktonska $\text{C}=\text{O}$ grupa), 1660 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1250, 1100. EI-MS (m/z , relativni intenzitet): 232 [M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$] (58), 217 [M^+-CH_3] (26), 190 (100), 177 (26), 164 (26), 145 (24), 121 (54), 107 (33), 93 (52), 79 (54), 55 (44), 41 (77). Rezultati ^1H i ^{13}C NMR spektroskopske analize prikazani su Tabelama I i II i u skladu su sa spektralnim karakteristikama izoalantolaktona koji se mogu naći u raspoloživoj literaturi (9,10).

Tabela I ^1H NMR spektralne karakteristike izoalantolaktona
(400 MHz, CDCl_3).

Table I ^1H NMR spectral data of isoalantolactone
(400 MHz, CDCl_3).

Atom	δ (ppm)	Multiplicitet	J Hz
H-7	2,98	1H, q	6,0
H-8	4,51	1H, dt	1,2
			4,8
H-9	2,20	1H, dd	1,3
			15,7
H-9'	2,33	1H, m	
H-13	5,59	1H, s	
H-13'	6,13	1H, s	
H-14	0,83	3H, s	
H-15	4,44	1H, d	1,3
H-15'	4,77	1H, d	1,3

Tabela II ^{13}C NMR spektralne karakteristike izoalantolaktona
 (100 MHz, CDCl_3)
Table II ^{13}C NMR spectral data of isoalantolactone
 (100 MHz, CDCl_3)

Atom	δ (ppm)
C-4	142,19
C-5	40,49
C-7	46,17
C-8	76,89
C-11	148,96
C-12	170,75
C-13	120,13
C-14	17,68
C-15	106,62

Diskusija

Nema validnih podataka o specifičnoj upotrebi podzemnih organa *T. speciosa* u srpskoj narodnoj medicini. Ipak, moguće je prepostaviti da se, zbog velike morfološke sličnosti crnog omana sa srodnom vrstom *Inula helenium* L, *Asteraceae* (beli oman), podzemni organi *T. speciosa* koriste u istom terapijskom okviru: kao sredstvo sa antibakterijskim, antiinflamatornim i ekspektorantnim delovanjem, pretežno za lečenje oboljenja organa za disanje (11). Takođe, u praksi često dolazi do falsifikovanja ili zamene droge *Helenii rhizoma* podzemnim organima crnog omana.

Poznato je da glavne komponente etarskog ulja belog omana predstavljaju alantolakton (Slika 1b) i izoalantolakton, približno u odnosu 1,6:1 (9,12). Takođe, utvrđeno je da etarsko ulje *I. helenium* ispoljava izraženo bakteriostatičko i fungistatičko dejstvo, čiji su nosioci oba

prirodna proizvoda (12). Obzirom na činjenicu da je glavni sastojak etarskog ulja *T. speciosa* identifikovan kao izoalantolakton, na osnovu sličnosti hemijskog sastava ovog ulja sa etarskim uljem *I. helenium*, može se izneti pretpostavka da upotreba podzemnih organa crnog omana u lečenju oboljenja disajnih organa nije neopravdانا. Dodatni dokaz ovoj tvrdnji se može pronaći i u činjenici da neki eudezmanolidi (među koje spadaju oba navedena prirodna proizvoda) ispoljavaju izražen *in vitro* inhibitorni efekat na razvoj kolonija *Mycobacterium tuberculosis* (13). Zbog toga, smatramo ispitivanju farmakološkog delovanja ekstrakata i sastojaka *T. speciosa* ubuduće treba posvetiti veću pažnju.

Zahvalnica

Ovaj rad je delom ostvaren uz finansijsku podršku projekta br. 1568 Ministarstva za nauku, tehnologije i razvoj Republike Srbije.

ISOALANTOLACTONE, THE PRINCIPAL
CONSTITUENT OF THE ESSENTIAL OIL OF *TELEKIA*
SPECIOSA (SCHREB.) BAUMG., ASTERACEAE
UNDERGROUND PARTS

JEAN-CLAUDE CHALCHAT

*Laboratory for the Chemistry of Essential Oils, University Blaise Pascal de Clermont,
Campus des Cézeaux, 24 Avenue des Landais, 63177 Aubière CEDEX, France*

ZORAN MAKSIMOVIĆ*, SILVANA PETROVIĆ

*Institute of Pharmacognosy, Faculty of Pharmacy, University of Belgrade,
Vojvode Stepe 450, 11221 Belgrade, Serbia and Montenegro*

Abstract

In this paper, the results of investigation on chemical composition of the essential oil from underground parts of wild-growing yellow ox-eye, *Telekia speciosa* (Schreb.) Baumg. (*Asteraceae*) were presented. Essential oil was obtained by distillation of previously dried and ground roots and rhizome, with a yield of 1,73 % (w/w). Using GC and GC/MS, several constituents were detected in the oil. By means of IR, MS, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, the most abundant one (95 % of isolated oil) was identified as isoalantolactone.

Key words: *Telekia speciosa*, *Asteraceae*, roots and rhizome, essential oil composition, isoalantolactone.

* Author for correspondence. E-mail: zmaksim1@pharmacy.bg.ac.yu

Literatura

1. Tutin TG. *Telekia* Baumg. U: Tutin TG, Heywood VH, Burges NA, Moore DM, Valentine DH, Walters SM et al. eds. Flora Europaea, Vol. 4. Cambridge, London, New York, Melbourne: Cambridge University Press, 1976:138.
2. Gajić M. *Telekia* Baumg. U: Josifović M et al. Flora SR Srbije. Vol VII. Beograd: Srpska akademija nauka i umetnosti, Odeljenje prirodnno-matematičkih nauka. 1975: 62-63.
3. Bohlmann F, Mahanta PK. Zwei neue pseudoguajanolid aus *Telekia speciosa*. Phytochemistry 1979; 18: 887-888.
4. Bohlmann F, Jakupovic J, Schuster A. Further eudesmanolides and xanthanolides from *Telekia speciosa*. Phytochemistry 1981; 20: 1891-1893.
5. Mladenović S, Stefanović M, Đermanović M. Sesquiterpene lactones from Yugoslav plant species *Telekia speciosa* (Schreber) Baumg. (*Compositae*). Glasnik Hem. Društva Beograd 1982; 47(6): 321-322.
6. Orhan I, Sener B. Comparative fatty acid analysis of *Telekia speciosa*. Chem Nat Compd 2003; 39(3): 244-245.
7. Deliorman D, Ergun F, Koyuncu M. Sterols of *Telekia speciosa*. Chem Nat Compd 2002; 38(2): 201.
8. Farmakopeja FNRJ. *Chamomillae flos*. Beograd: Medicinska knjiga. 1951: 210-211.
9. Marshall JA, Cohen N. The structure of alantolactone. J Org Chem 1964; 29:3727-3729.
10. Gorunović M, Lukić P, Đorđević S, Stošić D. L'aunee (*Inula helenium* L.) de la region belgradoise. Herba Hungarica 1988; 27(2-3): 61-65.
11. Tucakov J. Lečenje biljem. Beograd: Rad. 1990:521-522.
12. Bourrel C, Vilarem G, Perineau F. Chemical analysis, bacteriostatic and fungistatic properties of the essential oil of elecampane (*Inula helenium* L). J Essent Oil Res 1993; 5(4): 411-417.
13. Cantrell CL, Abate L, Fronczek FR, Franzblau SG, Quijano L, Fischer NH. Antimycobacterial eudesmanolides from *Inula helenium* and *Rudbeckia subtomentosa*. Planta Medica 1999; 65:351-355.