

Sceletium tortuosum 的化学成分研究

刘晓琳, 李敏一*

暨南大学药学院, 广州 510632

摘要:为研究南非传统药用植物 *Sceletium tortuosum* 的化学成分, 采用溶剂法对其地上部分进行提取和萃取, 通过多种柱色谱、重结晶及高效液相色谱等方法进行系统地纯化分离, 利用理化性质并结合现代分析方法鉴定化合物结构。从 *S. tortuosum* 乙酸乙酯部位中分离得到 11 个化合物, 鉴定为 3',4'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-4-ol (1)、*N*-(4-hydroxyphenethyl) isobutyramide (2)、4-乙酰苯酚 (3)、吡啶-3-甲醛 (4)、7-酮-豆甾醇 (5)、7-酮基- β -谷甾醇 (6)、loliolide (7)、3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (8)、去甲基丁香色原酮 (9)、cyclo(L-Pro-L-Ala) (10)、*N*-trans-feruloyl-3-methyldopamine (11)。化合物 1~11 均为首次从该属植物中分离得到, 其中化合物 1 和 2 为新天然产物。

关键词: 南非; 药用植物; *Sceletium tortuosum*; 化学成分; 系统分离

中图分类号: R284.2; R93

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2020)3-0441-07

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2020.3.013

Study on chemical constituents of *Sceletium tortuosum*

LIU Xiao-lin, LI Min-yi*

College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China

Abstract: To study the chemical constituents of South Africa medicinal plants *Sceletium tortuosum*. Compounds were isolated and purified by various column chromatography, recrystallization, and HPLC. Their structure were elucidated by physicochemical property and spectral analysis. 11 compounds were isolated from the ethyl acetate fraction of *S. tortuosum* and identified as 3',4'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-4-ol (1), *N*-(4-hydroxyphenethyl) isobutyramide (2), 4-hydroxyacetophenone (3), 1*H*-indole-3-carboxaldehyde (4), 7-keto-stigmasterol (5), 7-keto- β -sitosterol (6), loliolide (7), 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (8), noreugenin (9), cyclo(L-Pro-L-Ala) (10), *N*-trans-feruloyl-3-methyldopamine (11), respectively. Compounds 1-11 were obtained from *S. tortuosum* for the first time, compounds 1 and 2 were new natural products, their hydrogen and carbon assignment were reported for the first time.

Key words: South Africa; medicinal plants; *Sceletium tortuosum*; chemical constituents; systematic separation

Sceletium 属植物是 Aizoaceae 科的多汁亚灌木植物, 为南非地区特别是西部、北部开普敦地区的传统药用植物^[1], 属名来自“Sceletus”, 意为“骨架”, 指的是在干燥和枯萎的叶子中清晰可见的突出木质化叶脉。*Sceletium* 属具有攀爬或俯卧的习性, 其特征为具有多汁叶片, 有囊细胞或者异细胞^[2]。对 *Sceletium* 属植物的研究始于 1896 年, 该属植物的分类在早期研究中比较混乱, 后经植物学家对其进行重新分类归属, 根据植物、花、果实和种子的特征等区分物种, 将 *S. joubertii* L. Bol. 和 *S. namaquense* L.

Bol. 认定为 *S. tortuosum* 的一部分, 最终归属为 8 个种^[2], 即: *S. crassicaule* L. Bolus、*S. emarcidum* L. Bolus、*S. exalatum* Gerbaulet、*S. expansum* L. Bolus、*S. rigidum* L. Bolus、*S. strictum* L. Bolus、*S. tortuosum* (L.) N. E. Br.、*S. varians* L. Bolus。根据现有文献发现, 除 *S. exalatum* Gerbaulet 和 *S. rigidum* L. Bolus 未发现含有生物碱成分, 其他 6 种均发现含有生物碱成分, 并且, 仅在 *S. tortuosum* 相关文献中发现有非生物碱报道^[3-12]。*S. tortuosum* 在南非的药用历史悠久, 具有多种临床作用, 可以治疗焦虑症、抑郁症及炎症等。近些年来, 科学家们又发现 *S. tortuosum* 可以用于治疗药物依赖、神经性贪食症及强迫症, 并可用于阿尔兹海默症及癫痫的治疗^[13]。但迄今为止, 对该属植物的研究一直比较片面, 基本集中在对 *S.*

收稿日期: 2019-11-08 接受日期: 2020-04-01

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81473133); 广州市珠江科技新星专项 (2014J2200012)

* 通信作者 Tel: 86-20-85221646; E-mail: liminyi_jnu@163.com

tortuosum 中生物碱成分及其药理活性方面,研究方法及目标单一。为了更加全面深入地了解该植物的化学成分,为更有效地进行生物活性成分研究奠定科学基础,本实验对采自南非的 *S. tortuosum* 进行系统分离。

1 材料与仪器

柱色谱硅胶(青岛海洋化工,200~300目、H硅胶);薄层色谱硅胶(青岛海洋化工,H硅胶); C_{18} 反相 ODS(日本 YMC 公司); C_{18} 色谱柱(日本 YMC 公司,250 mm × 10 mm,5 μ m,半制备型;250 mm × 4.5 mm,5 μ m,分析型);半制备型安捷伦高效液相色谱仪(Agilent 1200)和紫外检测器(美国 Agilent 公司);AVANCE III 400 型核磁共振波谱仪(美国 Bruker 公司);AVANCE III 600 型核磁共振波谱仪(美国 Bruker 公司);美国 AB SCIEX QTRAP 4500 质谱仪,美国 AB SCIEX 500R 质谱仪;P-2000 型旋光测定仪(日本 JASCO 公司);V-550 UV/VIS 型紫外分析仪(日本 JASCO 公司);FT/IR-4600 型红外光谱仪(日本 JASCO 公司);色谱纯乙腈、甲醇(德国 Merck 公司);其他常规试剂为北京通广精细化工公司、天津市大茂化学试剂厂分析纯试剂,需重蒸;溴化钾(Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd)。

S. tortuosum 地上部分采集于南非,并由罗德斯大学 Isadore Kanfer 教授鉴定,凭证标本保存于暨南大学药学院 313。

2 提取与分离

将粉末状 546.7 g *S. tortuosum* 用 95% 乙醇室温提取 5 次(4 L/次),每次提取约 2 天,过滤后合并滤液,减压浓缩得到总浸膏 108.1 g。将总浸膏混悬于水中后,依次加入石油醚、乙酸乙酯、正丁醇分别萃取 3~5 次,将各部分分别合并,减压浓缩分别得到石油醚部位 9.2 g,乙酸乙酯部位 13.1 g,正丁醇部位 16 g。

乙酸乙酯部位经正相硅胶(200~300目)柱色谱分离,氯仿-甲醇体系(100:1→1:1)梯度洗脱,经 TLC 检测和 HPLC 分析后,合并相同组分,得到 7 个馏分(Fr. A~G)。Fr. B(3.6 g)经反复重结晶得到化合物 **9**(1.2 mg)。

Fr. B 馏分经硅胶柱色谱,使用石油醚-乙酸乙酯体系($V_{\text{石油醚/乙酸乙酯}} = 15:1, 8:1, 3:1, 2:1, 1:1$)梯度洗脱,经 TLC 检测及 HPLC 分析后合并,最终得到 7 个子馏分(Fr. B. a~Fr. B. g)。Fr. B. c(98.6 mg)经半制备高效液相色谱分离,甲醇-水(35:65,3 mL/

min)为流动相,检测波长 210 nm,分离得到化合物 **1**(1.93 mg, $t_R = 14.9$ min)和化合物 **3**(0.67 mg, $t_R = 32.5$ min)。

Fr. B. de(411 mg)经反相柱(ODS)色谱分离,丙酮-水体系($V_{\text{丙酮/水}} = 4:6, 6:6, 6:4, 10:2, 7:1$)梯度洗脱,经 TLC 检测和 HPLC 分析后,合并相同组分,得到 35 个馏分(Fr. B. de1~Fr. B. de35)。Fr. B. de2 经半制备高效液相色谱二次制备,检测波长 210 nm,甲醇-水(18:82,3 mL/min)为流动相,分离得到化合物 **4**(0.76 mg, $t_R = 33.5$ min)。Fr. B. de25 经半制备高效液相色谱分离,甲醇-水(90:10,3 mL/min)为流动相,检测波长 210 nm,分离得到化合物 **5**(0.84 mg, $t_R = 39$ min)。Fr. B. de26 经半制备高效液相色谱分离,甲醇(3 mL/min)为流动相,检测波长 210 nm,分离得到化合物 **6**(1.17 mg)。

Fr. B. f(277.2 mg)经半制备高效液相色谱分离,检测波长 210 nm,甲醇-水(31:69,3 mL/min)为流动相,分离得到化合物 **7**(1.97 mg, $t_R = 35$ min);甲醇-水(34:66,3 mL/min)为流动相,化合物 **8**(0.79 mg, $t_R = 35$ min)。

Fr. C(1.3 g)馏分经正相硅胶柱层析,使用正己烷-丙酮体系($V_{\text{正己烷/丙酮}} = 3:1, 2:1, 1:1, 1:3, 1:5$)梯度洗脱,得到 33 个子馏分,子馏分经 TLC 检测及 HPLC 分析后合并相同组分,最终得到 4 个馏分(Fr. C. a~Fr. C. d)。Fr. C. c 经半制备液相制备,乙腈-水(13:87,3 mL/min)为流动相,检测波长 210 nm,分离得到化合物 **2**(0.85 mg, $t_R = 51$ min)。Fr. C. d 经半制备液相制备,乙腈-水(10:90,3 mL/min)为流动相,检测波长 210 nm,分离得到化合物 **10**(0.61 mg, $t_R = 11.8$ min)。Fr. C. d 经半制备液相制备,乙腈-水(17:83,3 mL/min)为流动相,检测波长 210 nm,分离得到化合物 **11**(4.68 mg, $t_R = 69.8$ min)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色针晶,易溶于甲醇、氯仿、丙酮。 $[\alpha]_D^{25} 0.000 2$ (c 9.4 mg/mL, CH₃OH);UV(MeOH) λ_{max} 208,266 nm;IR(KBr) ν_{max} 3 430,1 610,1 592,1 503,1 244,1 137,1 020,829,812 cm^{-1} ;ESI-MS; m/z 231.2 $[M+H]^+$,表明该化合物的相对分子质量为 230,分子式为 C₁₄H₁₄O₃,计算不饱和度为 8。结合 ¹³C NMR 和 DEPT 谱图可以发现,该化合物含有 9 个 CH 或者 CH₃,5 个季碳;从 ¹H NMR 谱图可以发现该化合物含有 2 个连氧甲基,7 个烯/苯环质子。

根据 HSQC 谱图, 直接相连的 C/H 数据进行归属。 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱可以发现, H-2 与 H-3、H-5' 与 H-6' 相关。HMBC 谱图中, 3'-OMe 与 4'-OMe 分别和 C-3' (δ_{C} 56.6) 与 C-4' (δ_{C} 56.5) 的相关, 说明了苯环的 3', 4' 邻位二取代; H-2, 6 与 C-2, 6 (δ_{C} 128.7)、C-1' (δ_{C} 135.9) 和 C-1 (δ_{C} 157.8) 的相关, H-2' 与 C-4 (δ_{C} 133.7)、C-6' (δ_{C} 119.9) 和 C-3' (δ_{C} 149.4) 相关, H-6' 与 C-4 (δ_{C} 133.7)、C-2' (δ_{C} 111.6) 和 C-3' (δ_{C} 149.4) 相关, H-5' 与 C-1' (δ_{C} 135.9) 和 C-4' (δ_{C} 150.6) 相关, H-3, 5 与 C-3, 5 (δ_{C} 116.5)、C-1 (δ_{C} 157.8) 和 C-4 (δ_{C} 133.7) 的相关信号, 化合物 1 的碳氢数据归属如表 1 所示。综合以上数据, 确定化合物为 3', 4'-dimethoxy [1, 1'-biphenyl]-4-ol。经各数据库查询, 该化合物为已知化合物^[14], 结构如图 1 所示, 为新天然产物。

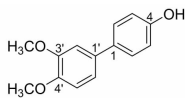


图 1 化合物 1 的结构

Fig. 1 The chemical structure of compound 1

表 1 化合物 1 的核磁数据 (600 MHz 和 151 MHz, CDCl_3)

Table 1 NMR data of compound 1 (600 MHz and 151 MHz, CDCl_3)

No.	δ_{H}	δ_{C}
1	-	157.8
2	7.40	128.7
3	6.83	116.5
4	-	133.7
5	6.83	116.5
6	7.40	128.7
1'	-	135.9
2'	7.11 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H)	111.6
3'	-	149.4
4'	-	150.6
5'	6.98 (m, 1H)	113.4
6'	7.08 (dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, 1H)	119.9
3'-OMe	3.88 (s, 3H)	56.6
4'-OMe	3.85 (s, 3H)	56.5

362, 1 651, 1 517, 1 246 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 208.3 [M + H]⁺, 表明该化合物的相对分子质量为 207, 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$, 计算不饱和度为 5。从氢谱可发现该化合物含有一个对位取代的苯环, 碳谱显示该化合物还含有 1 个羰基。根据 HSQC 图谱, 将直接相连的 C/H 数据进行归属。从 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 图谱看, H-2'/6' 与 H-3'/5' 相关, H-5 与 H-6 相关。根据 HMBC 图谱, H-2'/6' 与 C-4' (δ_{C} 154.6), C-2'/6' (δ_{C} 130.1), C-6 (δ_{C} 35.0) 的相关, H-3'/5' 与 C-1' (δ_{C} 131.0), C-3'/5' (δ_{C} 115.7) 的相关, H-5 与 C-3 (δ_{C} 177.2), C-1' (δ_{C} 131.0), C-6 (δ_{C} 35.0) 相关, H-6 与 C-5 (δ_{C} 40.8), C-2'/6' (δ_{C} 130.1), 相关, H-1/1' 与 C-1/1'' (δ_{C} 19.8), C-3 (δ_{C} 177.2), C-2 (δ_{C} 35.9) 相关, 综合以上信号, 碳氢数据归属如表 2 所示。最终确定化合物为 *N*-(4-hydroxyphenethyl) isobutyramide, 经数据库检索, 证实该化合物为已知化合物^[15], 结构如图 2 所示, 为新天然产物。化合物 1 和 2 的核磁及其它相关详细结构鉴定数据原始图谱可从本刊官网免费下载 (WWW.trew.ac.cn)。

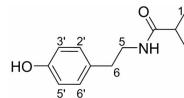


图 2 化合物 2 的结构

Fig. 2 The chemical structure of compound 2

表 2 化合物 2 的核磁数据 (600 MHz 和 151 MHz, CDCl_3)

Table 2 NMR data of compound 2 (600 MHz and 151 MHz, CDCl_3)

No.	δ_{H}	δ_{C}
1	1.11 (s, 3H)	19.8
1''	1.10 (s, 3H)	19.8
2	2.28 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H)	35.9
3	-	177.2
5	3.47 (dd, $J = 13.0, 6.7$ Hz, 2H)	40.8
6	2.74 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H)	35.0
1'	-	131.0
2'/6'	7.04 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H)	130.1
3'/5'	6.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H)	115.7
4'	-	154.6
-OH	5.42 (s, 1H)	-

化合物 2 淡黄色油状, 易溶于甲醇、氯仿。

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 0.03 (c 3.50 mg/mL, CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 205, 216, 278 nm; IR (KBr) ν_{max} 3 407, 2 927, 2

化合物 3 棕色固体, 易溶于甲醇、丙酮。

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 0.000 6 (c 3.3 mg/mL, CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 213 和 275 nm; IR (KBr) ν_{max} 3 314, 1 664, 1 579,

1 509, 1 283, 1 168 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 137. 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 136, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7. 96 ~ 7. 84 (2H, d, H-2, 6), 6. 93 ~ 6. 77 (2H, d, H-3, 5), 2. 52 (3H, s, H-2'); ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 199. 5 (C-1'), 164. 2 (C-1), 132. 1 (C-2, 6), 130. 1 (C-4), 116. 3 (C-3, 5), 26. 3 (C-2')。以上数据与文献^[16]报道一致, 故鉴定化合物 **3** 为对羟基苯乙酮。

化合物 4 黄绿色固体, 易溶于甲醇、丙酮。 $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -0. 002 (c 3. 8 mg/mL, CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 206, 245, 293 nm; IR (KBr) ν_{max} 2 362, 2 340, 2 331, 2 026, 1 638, 1 518, 1 244 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 146. 2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 145, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9. 89 (1H, s, H-8), 8. 16 (1H, d, $J = 7. 7$ Hz, H-4), 8. 10 (1H, s, H-2), 7. 53 ~ 7. 45 (1H, m, H-7), 7. 26 (2H, dt, $J = 24. 4, 7. 4$ Hz, H-5, 6); ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 187. 4 (C-8), 139. 7 (C-2), 138. 9 (C-7a), 125. 7 (C-3a), 125. 0 (C-4), 123. 6 (C-6), 122. 4 (C-5), 120. 1 (C-3), 113. 1 (C-7)。以上数据与文献^[17]报道一致, 故鉴定化合物 **4** 为吡啶-3-甲醛。

化合物 5 白色粉末状固体, 易溶于甲醇、丙酮、氯仿; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -0. 008 (c 4. 2 mg/mL, CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 236 nm; IR (KBr) ν_{max} 2 948, 2 868, 2 359, 1679 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 427. 5 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 426, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5. 66 (1H, d, $J = 1. 4$ Hz, H-6), 5. 25 ~ 5. 00 (1H, m, H-23), 3. 62 ~ 3. 51 (1H, m, H-3), 2. 35 (3H, tdd, $J = 24. 8, 18. 7, 11. 0$ Hz), 2. 13 ~ 1. 96 (2H, m), 1. 89 (1H, t, $J = 14. 7$ Hz), 1. 69 ~ 1. 59 (4H, m), 1. 59 ~ 1. 49 (3H, m), 1. 37 ~ 1. 26 (7H, m), 1. 24 (3H, d, $J = 1. 8$ Hz, H-19), 1. 05 (2H, d, $J = 6. 6$ Hz), 0. 98 ~ 0. 94 (2H, m), 0. 87 (4H, t, $J = 11. 5$ Hz), 0. 83 (7H, dt, $J = 15. 1, 5. 9$ Hz), 0. 74 (3H, d, $J = 10. 5$ Hz); ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 204. 7 (C-7), 169. 1 (C-5), 139. 7 (C-22), 130. 7 (C-23), 126. 3 (C-6), 71. 2 (C-3), 56. 1 (C-17), 52. 8, 51. 5, 51. 5, 46. 6, 44. 2, 42. 7, 41. 7, 39. 9, 39. 7, 37. 6, 33. 2, 31. 9, 30. 3, 27. 5, 26. 5, 22. 3, 22. 0 (C-27), 21. 5 (C-26), 19. 5 (C-21), 17. 7 (C-19), 12. 7 (C-29), 12. 6 (C-18)。以上数据与文献^[18]报道一致, 故鉴定化合物 **5** 为 7-酮-豆甾醇。

醇。

化合物 6 白色粉末状固体, 易溶于甲醇、丙酮、氯仿; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -0. 008 (c 5. 85 mg/mL, CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 236 nm; IR (KBr) ν_{max} 2 959, 2 948, 2 871, 2 363, 2 340, 1 674 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 429. 5 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 428, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5. 66 (1H, d, $J = 1. 3$ Hz, H-6), 3. 60 ~ 3. 53 (1H, m, H-3), 2. 51 ~ 2. 45 (1H, m), 2. 44 ~ 2. 35 (2H, m), 2. 31 (1H, dt, $J = 19. 5, 9. 7$ Hz), 2. 10 ~ 2. 04 (1H, m), 2. 02 ~ 1. 96 (1H, m), 1. 93 ~ 1. 87 (2H, m), 1. 72 ~ 1. 46 (6H, m), 1. 24 (3H, s, H-19), 0. 97 (3H, d, $J = 6. 5$ Hz, H-21), 0. 88 (3H, t, H-29), 0. 86 (3H, d, $J = 4. 1$ Hz, H-27), 0. 84 (3H, d, $J = 6. 8$ Hz, H-26), 0. 73 (3H, s, H-18); ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 204. 7 (C-7), 169. 1 (C-5), 126. 3 (C-6), 71. 2 (C-3), 56. 1 (C-17), 51. 5 (C-14), 51. 5 (C-9), 47. 3 (C-24), 46. 6 (C-8), 44. 3 (C-13), 42. 7 (C-4), 40. 1 (C-12), 39. 7 (C-10), 37. 6 (C-1), 37. 4 (C-20), 35. 1 (C-22), 31. 9 (C-2), 30. 4 (C-25), 29. 6 (C-16), 27. 4 (C-23), 27. 2 (C-15), 24. 2 (C-28), 22. 3 (C-11), 20. 2 (C-27), 19. 5 (C-26), 19. 4 (C-21), 17. 7 (C-19), 12. 4 (C-29), 12. 3 (C-18)。以上数据与文献^[18]报道一致, 故鉴定化合物 **6** 为 7-酮基- β -谷甾醇。

化合物 7 白色粉末状固体, 易溶于甲醇、丙酮、氯仿; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -0. 009 (c 9. 85 mg/mL, CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 216 nm; IR (KBr) ν_{max} 3 437, 2 976, 2 948, 2 921, 2883, 2 363, 1 737, 1 720, 1 622 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 197. 3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 196, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5. 75 (1H, d, $J = 4. 2$ Hz, H-3), 4. 27 ~ 4. 18 (1H, m, H-6), 2. 45 ~ 2. 38 (1H, m, H-7a), 2. 05 ~ 1. 97 (1H, m, H-5a), 1. 76 (3H, s, 7a- CH_3), 1. 74 (1H, d, $J = 4. 0$ Hz, H-7b), 1. 60 ~ 1. 50 (1H, m, H-5b), 1. 47 (3H, s, 4- CH_3), 1. 28 (3H, s, 4- CH_3); ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 185. 7 (C-2), 174. 4 (C-3a), 113. 3 (C-3), 89. 0 (C-7a), 67. 2 (C-6), 48. 0 (C-5), 46. 4 (C-7), 37. 2 (C-4), 31. 0 (C-7a- CH_3), 27. 4 (4- CH_3), 27. 0 (4- CH_3)。以上数据与文献^[19]报道一致, 故鉴定化合物 **7** 为 loliolide。

化合物 8 无色油状, 易溶于甲醇、丙酮、氯仿; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -0. 01 (c 3. 95 mg/mL, CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 229 nm; IR (KBr) ν_{max} 3 437, 2 933, 2 365, 1 731,

1 672, 1 269 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 243.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 242, 分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 。 ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.17 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 3.80 ~ 3.73 (1H, m, H-3), 2.34 ~ 2.25 (4H, m), 1.65 (1H, dt, $J = 15.4, 7.7$ Hz, H-4b), 1.62 ~ 1.55 (1H, m, H-2a), 1.31 ~ 1.23 (1H, m, H-2b), 1.19 (3H, s, H-13), 1.18 (3H, s, H-11), 0.96 (3H, s, H-12); ^{13}C NMR (151 MHz, CD_3OD) δ : 200.2 (C-9), 145.4 (C-7), 133.8 (C-8), 70.9 (C-6), 68.8 (C-5), 64.4 (C-3), 47.6 (C-2), 41.3 (C-4), 36.1 (C-1), 29.8 (C-13), 27.4 (C-11), 25.1 (C-10), 20.0 (C-12)。以上数据与文献^[20]报道一致, 故鉴定化合物 **8** 为 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one。

化合物 9 黄绿色固体, 易溶于氯仿, 难溶于甲醇、丙酮; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 0.0014 (c 5.8 mg/mL, CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 205, 248, 294 nm; IR (KBr) ν_{max} 2 924, 2 361, 1 654, 1 507, 1 348, 1 165, 851 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 193.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 192, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ 。 ^1H NMR (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 12.89 (1H, d, $J = 4.1$ Hz, OH), 6.35 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.07 (1H, d, $J = 0.6$ Hz, H-3), 2.37 (3H, d, $J = 0.7$ Hz, CH_3 -2); ^{13}C NMR (151 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 183.1 (C-4), 168.3 (C-2), 164.8 (C-7), 163.4 (C-5), 159.2 (C-8a), 108.9 (C-3), 105.0 (C-4a), 99.6 (C-6), 94.5 (C-8), 20.3 (2- CH_3)。以上数据与文献^[21]报道一致, 故鉴定化合物 **9** 为去甲基丁香色原酮。

化合物 10 无色油状, 易溶于甲醇、丙酮、氯仿; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 0.0009 (c 3.1 mg/ μL , CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 214 nm; IR (KBr) ν_{max} 3 446, 2 363, 1 698, 1 685, 1 542 cm^{-1} ; 质谱确定化合物分子量, ESI-MS: m/z 169.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 168, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ 。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.14 (1H, m, H-6), 4.13 (1H, m, H-3), 3.62 (1H, m, H-9a), 3.55 (1H, m, H-9b), 2.36 (1H, m, H-7a), 2.15 (1H, dd, $J = 12.7, 7.4$ Hz, H-7b), 2.03 (1H, dd, $J = 11.6, 8.2$ Hz, H-8a), 1.93 (1H, dd, $J = 19.1, 8.4$ Hz, H-8b), 1.47 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-10); ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ : 170.1 (C-5), 166.4 (C-2), 59.5 (C-6), 51.4 (C-9), 45.7 (C-3), 28.4 (C-7), 23.0 (C-8), 16.4 (C-10)。以上

数据与文献^[22]报道一致, 故鉴定化合物 **10** 为 cyclo(L-Pro-L-Ala)。

化合物 11 棕色油状, 易溶于甲醇、氯仿; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 0.0002 (c 20 mg/ μL , CH_3OH); UV (MeOH) λ_{max} 214, 329 nm; IR (KBr) ν_{max} 3 437, 2 361, 1 654, 1 595, 1 518, 1 272 cm^{-1} ; ESI-MS: m/z 344.3 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 表明该化合物的相对分子质量为 343, 分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ 。 ^1H NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 7.98 (1H, s, C_4 -OH), 7.44 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 7.36 (1H, s), 7.14 (2H, d, $J = 10.4$ Hz), 7.04 (1H, dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, H-6), 6.83 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.73 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-5'), 6.67 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.50 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8), 3.87 (3H, s, C_3 - OCH_3), 3.82 (3H, s, C_3 - OCH_3), 3.51 (2H, dd, $J = 13.6, 6.7$ Hz, H-8'), 2.76 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7'); ^{13}C NMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 166.3 (C-9), 149.1 (C-4), 148.6 (C-3), 148.2 (C-3'), 145.9 (C-4'), 140.3 (C-7), 131.8 (C-1'), 128.3 (C-1), 122.5 (C-6'), 122.0 (C-6), 120.1 (C-8), 116.1 (C-5), 115.7 (C-5'), 113.1 (C-2'), 111.2 (C-2), 56.2 (C3, 3'-OMe), 41.8 (C-8'), 36.2 (C-7')。以上数据与文献^[23]报道一致, 故鉴定化合物 **11** 为 *N*-trans-feruloyl-3-methyldopamine。

4 结论

本实验首次对南非传统药用植物 *S. tortuosum* 中的化学成分进行了系统研究, 对其乙酸乙酯萃取部位进行了化学成分的分离和纯化, 从中分离得到 11 个化合物, 涉及酰胺类生物碱、萜类、甾醇类、黄酮类、二酮哌嗪类化合物以及其他类。其中萜类成分为 loliolide 和 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one; 其中单萜类成分 loliolide 经药理试验表明, 该物质具有免疫抑制活性, 对人鼻咽癌 (KB) 和鼠淋巴细胞白血病均有生长抑制作用^[24]; 后者 3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one 可以增加 HO-1 和 SIRT1 的表达, 据报道, 这两种酶通过抑制炎症介质或因子具有抗炎活性^[25]。甾醇类成分 7-酮-豆甾醇和 7-酮基- β -谷甾醇, 对 HCT-116 和 HT-29 人结肠癌细胞的生长均具有活性, 在两种癌细胞系中均具有强大的抗增殖特性^[26], 此外由于具有抗氧化、抗炎、抗癌、降血压、降血脂等作用, 被较多的应用到医药行业中。黄酮类去甲基丁香色原酮, 经实验发现, 该化合物可以抑制 α -D-吡喃葡萄糖苷, 是潜在的 α -葡萄糖苷酶抑制剂^[27]。Cyclo(L-Pro-L-Ala) 为二酮哌嗪类

化合物,二酮哌嗪类化合物在抗肿瘤,抗真菌,防污和抗菌方面都拥有一定的生物活性^[28]。以上分离得到的化合物大多具有生物活性,该实验更加全面深入地了解了该植物,为进一步探究其有效活性物质研究奠定必要的科学基础,进一步丰富了该属化合物的化学成分的种类,填补了该植物化学成分研究的空白。

参考文献

- Patnala S, Kanfer I. *Scelletium* plant species: alkaloidal components, chemistry and ethnopharmacology [M]. Alkaloids-Alternatives in Synthesis, Modification and Application, 2017:85-101.
- Gericke N, Viljoen AM. *Scelletium*—a review update [J]. J Ethnopharmacol, 2008, 119:653-663.
- Shikanga EA, Viljoen AM, Vermaak I, et al. A novel approach in herbal quality control using hyperspectral imaging: discriminating between *Scelletium tortuosum* and *Scelletium crassicaule* [J]. Phytochem Anal, 2013, 24:550-555.
- Hartwich C, Zwicky E. Channa (*Mesembryanthemum expansum* and *M. tortuosum* L.) [J]. Apoth Ztg, 1914, 29:925-926.
- Jeffs PW, Archie WC, Hawks RL, et al. *Scelletium* alkaloids. IV. Biosynthesis of mesembrine and related alkaloids. Amino acid precursors [J]. J Am Chem Soc, 1971, 93:3752-3758.
- Smith MT, Crouch NR, Gericke N, et al. Psychoactive constituents of the genus *Scelletium* NE Br. and other mesembryanthemaceae: a review [J]. J Ethnopharmacol, 1996, 50:119-130.
- Gerbaulet M. Revision of the genus *Scelletium* NE Br. (Aizoaceae). (With 5 figures in the text) [J]. Botanische Jahrbucher fur Systematik Pflanzengeschichte und Pflanzengeographie, 1996, 118(1):9-24.
- Rimington C, Roets GCS. Notes upon the isolation of the alkaloidal constituent of the drug 'channa' or 'kougoed' (*Mesembryanthemum anatomicum* and *Mesembryanthemum tortuosum*) [J]. Onderstepoort J Vet Sci Animal Ind, 1937, 9:187-191.
- Arndt RR, Kruger PEJ. Alkaloids from *Scelletium joubertii* L. Bol. The structure of joubertiamine, dihydrojoubertiamine, and dehydrojoubertiamine [J]. Tetrahedron Lett, 1970, 11:3237-3240.
- Popelak A, Lettenbauer G. The mesembrine alkaloids [M]. The alkaloids: chemistry and physiology. Academic Press, 1967, 9:467-482.
- Patnala S, Kanfer I. Chemotaxonomic studies of mesembrine-type alkaloids in *Scelletium* plant species [J]. S Afr J Sci, 2013, 109(3-4):1-5.
- Nieuwenhuis JJ, Strelow F, Strauss HF, et al. (4R)-(-)-O-methyljoubertiamine and O-methyldihydrojoubertiamine, two minor alkaloids from *Scelletium subvelutium* L. Bolus [J]. J Chem Soc Perk T 1, 1981:284-286.
- Dimpfel W, Franklin R, Gericke N, et al. Effect of Zembrin[®] and four of its alkaloid constituents on electric excitability of the rat hippocampus [J]. J Ethnopharmacol, 2018, 223:135-141.
- Dahlgren MK, Garcia A B, Hare A A, et al. Virtual screening and optimization yield low-nanomolar inhibitors of the tautomerase activity of plasmodium falciparum macrophage migration inhibitory factor [J]. J Med Chem, 2012, 55:10148-10159.
- Jones, TH. ; Vander Meer, R. K. Preparation of tyramides for control of ants; WO2012061624A2 [P]. 2012.
- Jeon WK, Lee JH, Kim HK, et al. Anti-platelet effects of bioactive compounds isolated from the bark of *Rhus verniciflua* Stokes [J]. J Ethnopharmacol, 2006, 106(1):62-69.
- Li X, Song SJ, Piao SJ, et al. Studies on chemical constituents of marine sponge *Aplysinopsis* sp. [J]. Chin J Mar Drugs, 2009, 28:21-25.
- Zhu Y, Soroka D, Sang S. Oxyphytosterols as active ingredients in wheat bran suppress human colon cancer cell growth: identification, chemical synthesis, and biological evaluation [J]. J Agr Food Chem, 2015, 63:2264-2276.
- Li Y, Wang C, Wang F, et al. Chemical constituents of *Dendrobium candidum* [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2010, 35:1715-1719.
- Zhong JD, Li YP, Li HM, et al. Chemical constituents from *Croton caudatus* var. *tomentosus* [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2013, 25:1658-1661.
- Zhu W, Tu ZB, Huang LY, et al. Study on the chemical constituents from *Marsdenia oreophila* WW SM [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 1995, 7:39-43.
- Chen JH, Lan XP, Liu Y, et al. The effects of diketopiperazines from *Callyspongia* sp. on release of cytokines and chemokines in cultured J774A. 1 macrophages [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2012, 22:3177-3180.
- Sang S, Mao S, Lao A, et al. A new amide from tuber onion (*Allium tuberosum*) seed [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2000, 31:244-245.
- Du HY. The progress in research of the active component from *Eucommia ulmoides* and its pharmacology [J]. Eco Fore Res(经济林研究), 2003, 21(2):58-61.