

水龙化学成分的研究

卢汝梅^{1*}, 谭新武², 廖彭莹¹, 韦建华¹

(1. 广西中医学院, 南宁 530001; 2. 深圳市丹纳科技有限公司, 广东 深圳 518040)

[摘要] 目的: 研究水龙 *Ludwigia adscendens* 的化学成分。方法: 利用硅胶色谱法和 Sephadex LH-20 色谱法进行分离纯化, 通过显色反应和波谱分析法鉴定化合物的结构。结果: 从水龙中获得了 9 个化合物, 鉴定了其中 7 个化合物的结构, 分别为棕榈酸(hexadecanoic acid, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、白桦脂酸(bentulinic acid, III)、没食子酸(gallic acid, IV)、熊果酸(ursolic acid, V)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(quercetin-3-O- α -L-rhamnose, VI)和齐墩果酸(oleanolic acid, VII)。结论: 7 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 水龙; 丁香蓼属; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-9903(2010)14-0099-03

Studies on Chemical Constituents of *Ludwigia adscendens*

LU Ru-mei^{1*}, TAN Xin-wu², LIAO Peng-ying¹, WEI Jian-hua¹

(1. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China;

2. Shenzhen Danna Technology Co. Ltd., Shenzhen 518040, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of *Ludwigia adscendens*. **Method:** The chemical constituents were repeatedly subjected to chromatography over Si gel and sephadex LH-20. Their structures were identified by spectroscopic experiments and chemical reactions. **Result:** Nine compounds were isolated from *L. adscendens*, and seven of them were established as hexadecanoic acid (I), β -sitosterol (II), bentulinic acid (III), gallic acid (IV), ursolic acid (V), quercetin-3-O- α -L-rhamnose (VI), and oleanolic acid (VII). **Conclusion:** Seven compounds were isolated from *L. adscendens* for the first time.

[Key words] *Ludwigia adscendens*; *Ludwigia*; chemical constituents

水龙为柳叶菜科丁香蓼属植物 *Ludwigia adscendens* (L.) Hara 的全草, 主要分布于广西、浙江、江西、广东等地, 常用于治疗感冒发烧、燥热咳嗽、水肿、喉痛、风火牙痛等症^[1]。闫静等^[2]从其同属植物毛草龙中分离到齐墩果酸、2 α -羟基熊果酸、鞣花酸、没食子酸、芹菜素、木犀草素、槲皮素、委陵菜酸等 13 个化合物。Chang C I 等^[3]从毛草龙中分离到 3 个新的三萜类化合物: 23(Z)-coumaroylhederagenin, 23(E)-coumaroylhederagenin 和 3(Z)-coumaroylhederagenin, 以及齐墩果酸和熊果酸, 3 个新化合物对肿瘤细胞均有显著的抑制作用。但对水龙化学成分的研究没有报道。本论文采用硅胶色谱和 sephadex LH-20 色谱方法, 从水龙中分离得到 9 个化合物, 通过理化性质及波谱数据分析鉴定了其中 7 个化合物的结构, 分别为棕榈酸(hexadecanoic acid, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、白桦脂酸(bentulinic acid, III)、没食子酸(gallic acid, IV)、熊果酸(ursolic acid, V)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(quercetin-3-O- α -L-rhamnose, VI)和齐墩果酸(oleanolic acid, VII)。7 个化合物均为首次从该植物中分离。

eragenin, 以及齐墩果酸和熊果酸, 3 个新化合物对肿瘤细胞均有显著的抑制作用。但对水龙化学成分的研究没有报道。本论文采用硅胶色谱和 sephadex LH-20 色谱方法, 从水龙中分离得到 9 个化合物, 通过理化性质及波谱数据分析鉴定了其中 7 个化合物的结构, 分别为棕榈酸(hexadecanoic acid, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、白桦脂酸(bentulinic acid, III)、没食子酸(gallic acid, IV)、熊果酸(ursolic acid, V)、槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(quercetin-3-O- α -L-rhamnose, VI)和齐墩果酸(oleanolic acid, VII)。7 个化合物均为首次从该植物中分离。

1 仪器与药材

熔点用北京科仪电光仪器厂的 XT4-100A 显微熔点测定仪测定, 红外光谱采用 NEXUS470 型傅立

[收稿日期] 20100618(005)

[通讯作者] * 卢汝梅, 教授, 医学博士, 从事中药化学成分和质量标准研究, Tel: 13507714262, Fax: 0771-3134025, E-mail: lrm1969@163.com

叶红外分光光度计测定,核磁共振用 Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振仪测定。质谱用 VG AutoSpec 3000 型质谱仪测定。柱色谱用硅胶(100~200 目及 200~300 目)及薄层色谱硅胶(硅胶 G)均为青岛海洋化工厂产品。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。所用试剂均为分析纯。

水龙采于广西南宁,经广西中医学院刘寿养副教授鉴定为柳叶菜科丁香蓼属植物水龙 *L. adscendens* 的全草。

2 提取与分离

水龙全草干燥粗粉 5.5 kg,分别用 8 倍量 95% 乙醇浸渍提取 3 次,每次 4 d,减压回收乙醇,得乙醇总提取物约 530 g。加水溶解成混悬液,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶剂,分别得石油醚部位 141 g;乙酸乙酯部位 81 g;正丁醇部位 58 g。

石油醚部位 40 g 用硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱。其中 15:1 洗脱流分再经硅胶柱色谱分离,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得到白色粉末结晶 I (15 mg)。10:1 洗脱流分得到一个粗粉末,经石油醚-乙酸乙酯重结晶得到无色针状结晶 II (150 mg)。

乙酸乙酯部位 60 g 用硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱。氯仿-甲醇(50:1)流分再经硅胶柱色谱分离,硅胶薄层制备色谱分离,用石油醚:乙酸乙酯(20:1)展开,分得化合物 III (10 mg) 和化合物 VII (7 mg)。氯仿-甲醇(10:1)流分再经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱得白色粉末;用 Sephadex LH-20 柱色谱纯化,甲醇洗脱,得到白色针状结晶 IV (20 mg)。氯仿-甲醇(8:1)流分硅胶薄层制备色谱分离,氯仿-甲醇(12:1)多次展开,分离得到白色粉末 V (7 mg)。氯仿-甲醇(8:1→5:1)流分用 Sephadex LH-20 柱色谱纯化,甲醇洗脱,得到黄色粉末 VI (50 mg)。氯仿-甲醇(25:1)的洗脱流分经硅胶柱色谱分离,得到白色粉末 VIII (15 mg)。氯仿-甲醇(15:1)的洗脱流分得到粗粉 7 g,再经硅胶柱色谱分离纯化得到白色粉末 IX (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 白色结晶, $C_{16}H_{32}O_2$, mp. 53~54 °C, EI-MS(m/z): 256 ($[M]^+$), 227, 213, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 98, 85, 73, 60, 43, 41, 29。化合物 I 与棕榈酸对照品共薄层, Rf 值一致,与对照品混合后熔点不下降,故鉴定为棕榈酸(hexadecanoic acid)。

化合物 II 无色针状结晶, $C_{29}H_{50}O$, mp. 129~130 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。化合物 II 与 β -谷甾醇对照品共薄层, Rf 值一致,与对照品混合后熔点不下降,故鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 III 白色片状结晶, $C_{30}H_{48}O_3$, mp. 282~285 °C。EI-MS(m/z): 456 ($[M]^+$), 438, 423, 249, 219, 207, 203, 189。¹H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ_H : 0.80, 1.00, 1.04, 1.05, 1.21, 1.86 (各 3H, s, 6 × CH₃), 3.43 (1H, t, H-3), 4.94 (1H, d, H-29 α), 4.76 (1H, d, H-29 β)。 ¹³C-NMR (100 MHz, C_5H_5N) δ_C : 39.2 (C-1), 28.3 (C-2), 78.1 (C-3), 39.5 (C-4), 55.9 (C-5), 18.7 (C-6), 34.8 (C-7), 41.1 (C-8), 50.9 (C-9), 37.5 (C-10), 21.2 (C-11), 25.6 (C-12), 38.6 (C-13), 42.8 (C-14), 31.2 (C-15), 32.8 (C-16), 56.6 (C-17), 47.7 (C-18), 49.7 (C-19), 151.4 (C-20), 30.2 (C-21), 36.9 (C-22), 28.7 (C-23), 14.9 (C-24), 16.4 (C-25), 16.4 (C-26), 14.9 (C-27), 178.9 (C-28), 109.9 (C-29), 19.5 (C-30)。以上¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与白桦脂酸数据^[4]对照基本一致,因此化合物 III 鉴定为白桦脂酸(bentulinic acid)。

化合物 IV 白色细针状结晶, $C_7H_6O_5$, mp. 236~240 °C。EI-MS(m/z): 170 (M^+), 153 ($[M-OH]^+$), 152 ($[M-H_2O]^+$), 135, 125, 79。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ_H : 7.05 (2H, s, H-2, 6)。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ_C : 121.9 (C-1), 110.3 (C-2, 6), 139.6 (C-4), 146.4 (C-3, 5), 170.4 (-COOH)。以上¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与没食子酸数据^[5]对照基本一致,因此化合物 IV 鉴定为没食子酸(gallic acid)。

化合物 V 白色针状结晶, $C_{30}H_{48}O_3$, mp. 277~278 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性,溴甲酚绿反应阳性。¹H-NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ_H : 5.35 (1H, s, H-12), 3.38 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-3), 2.60 (1H, d, $J = 11.2$ Hz, H-18), 1.26 (3H, s, H-23), 1.19 (3H, s, H-24), 1.06 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-29), 0.96 (3H, s, H-25), 0.93 (3H, d, $J = 5.9$ Hz, H-30)。 ¹³C-NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ_C : 38.9 (C-1), 28.2 (C-2), 78.9 (C-3), 38.7 (C-4), 55.8 (C-5), 18.6 (C-6), 33.6 (C-7), 40.8 (C-8), 48.0 (C-9), 38.5 (C-10), 23.9 (C-11), 125.5 (C-12), 139.3 (C-13), 42.1

(C-14), 28.5 (C-15), 24.8 (C-16), 48.0 (C-17), 53.4 (C-18), 39.6 (C-19), 39.4 (C-20), 30.9 (C-21), 38.6 (C-22), 29.0 (C-23), 17.4 (C-24), 17.5 (C-25), 17.7 (C-26), 23.7 (C-27), 179.9 (C-28), 16.9 (C-29), 21.2 (C-30)。以上¹H-NMR(C₅D₅N, 500 MHz)和¹³C-NMR(C₅D₅N, 125 MHz)数据与熊果酸数据^[6]对照基本一致,因此化合物V鉴定为熊果酸(ursolic acid)。

化合物VI黄色粉末状结晶, C₂₁H₂₀O₁₁, mp, 166~168℃。盐酸-镁粉反应阳性, Molish反应阳性。化合物VI经酸水解后,经PC检视其水解液含有L-鼠李糖。EI-MS(*m/z*): 302(100), 285, 274, 273, 228, 153, 150。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 6.19(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.38(1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 7.28(1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2'), 6.85(1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 7.23(1H, dd, *J* = 8.3, 1.9 Hz), 12.64(1H, s, 5-OH), 5.23(1H, s, H-1''), 0.80(3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6'')。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 156.5(C-2), 134.2(C-3), 177.8(C-4), 161.3(C-5), 98.7(C-6), 164.2(C-7), 93.6(C-8), 157.3(C-9), 104.1(C-10), 121.1(C-1'), 115.5(C-2'), 145.2(C-3'), 148.5(C-4'), 115.6(C-5'), 120.7(C-6'), 101.8(C-1''), 70.3(C-2''), 70.6(C-3''), 71.2(C-4''), 70.1(C-5''), 17.5(C-6'')。以上¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与槲皮素-3-*O*-α-L-鼠李糖苷数据^[7]对照基本一致,因此化合物VI鉴定为槲皮素-3-*O*-α-L-鼠李糖苷(quercetin-3-*O*-α-L-rhamnose)。

化合物VII白色粉末状结晶, C₃₀H₄₈O₃, Libermann-Burchard反应阳性。EI-MS(*m/z*): 456(M⁺), 438([M - H₂O]⁺), 423([M - H₂O - CH₃]⁺), 248(100), 207, 203, 189。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H: 0.66, 0.70, 0.73, 0.83, 0.86, 0.88, 1.08(各3H, s, 7 × CH₃), 12.04(1H, s, -COOH), 5.15(1H, t, H-

12)。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C: 38.9(C-1), 27.0(C-2), 76.8(C-3), 38.1(C-4), 54.8(C-5), 18.0(C-6), 32.1(C-7), 38.4(C-8), 47.1(C-9), 36.6(C-10), 22.6(C-11), 121.5(C-12), 143.8(C-13), 41.3(C-14), 27.1(C-15), 22.9(C-16), 45.7(C-17), 40.8(C-18), 45.5(C-19), 30.4(C-20), 33.3(C-21), 32.4(C-22), 28.2(C-23), 16.0(C-24), 15.1(C-25), 17.0(C-26), 25.6(C-27), 178.6(C-28), 32.8(C-29), 23.4(C-30)。以上¹H-NMR, ¹³C-NMR数据与齐墩果酸数据^[8]对照基本一致。因此化合物VII鉴定为齐墩果酸(oleanolic acid)。

[参考文献]

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 第5卷. 上海:上海科技出版社, 1999.
- [2] 闫静, 杨秀伟. 毛草龙化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(24): 1923.
- [3] Chang C I, Kuo C C, Chang J Y, et al. Three new oleanane-type triterpenes from *Ludwigia octovalvis* with cytotoxic activity against two human cancer cell lines[J]. J Nat Prod, 2004, 67(1): 91.
- [4] 夏新中, 周思祥, 屠鹏飞. 细梗胡枝子三萜类化学成分的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(6): 62.
- [5] 黄文强, 施敏峰, 宋晓平, 等. 使君子化学成分研究[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(4): 79.
- [6] 常军民, 热娜·卡斯木, 诸年生. 新疆鼠尾草的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(1): 27.
- [7] 卢文杰, 牙启康, 陈家源, 等. 岗松中的一个新黄酮醇苷类化合物[J]. 药学报, 2008, 43(10): 1032.
- [8] 郭学敏, 洪永福, 章玲, 等. 皱皮木瓜化学成分的研究[J]. 中草药, 1997, 28(10): 584.

[责任编辑 邹晓翠]