

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2014.02.003

关小丽, 黄永林, 刘春丽, 等. 荔枝皮化学成分的研究(I)[J]. 广西植物, 2014, 34(2):151-154

Guan XL, Huang YL, Liu CL, et al. Study on the chemical constituents of *Litchi chinensis* pericarp (I)[J]. *Guihaia*, 2014, 34(2):151-154

## 荔枝皮化学成分的研究(I)

关小丽<sup>1,2</sup>, 黄永林<sup>1</sup>, 刘春丽<sup>1,3</sup>, 李典鹏<sup>1\*</sup>

(1. 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西植物研究所, 广西 桂林 541006;

2. 广西中医药大学, 南宁 530001; 3. 广西师范大学, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 采用 Sephadex LH-20、MCI gel CHP 20P 和 Toyopearl Butly-650C 等柱色谱, 反复对 80% 乙醇荔枝皮提取物进行分离、纯化, 得到 7 个多酚类化合物。根据波谱分析以及文献数据对比, 分别鉴定为对羟基苯甲酸(1)、原儿茶酸(2)、(+)-儿茶素(3)、(-)-表儿茶素(4)、原花青素 A2(5)、aesculitannin A(6)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(7)。除 5 以外的化合物均为首次从荔枝果皮中分离得到。

**关键词:** 荔枝皮; 多酚类; 化学成分

中图分类号: Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2014)02-0151-04

## Study on the chemical constituents of *Litchi chinensis* pericarp (1)

GUAN Xiao-Li<sup>1,2</sup>, HUANG Yong-Lin<sup>1</sup>, LIU Chun-Li<sup>1,3</sup>, LI Dian-Peng<sup>1\*</sup>(1. *Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany,**Guilin 541006, China; 2. Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China,**3. Guangxi Normal University, Guilin 541004, China*)

**Abstract:** The 80% ethanol extracts of the *Litchi chinensis* pericarp was isolated and purified by Sephadex LH-20, MCI gel CHP 20P, Toyopearl Butly-650C column chromatography to yield seven phenolic compounds. Their structures were identified by the analysis of spectral data as: p-Hydroxybenzoic acid(1), 3,4-dihydroxybenzoic acid(2), (+)-catechin(3), (-)-epicatechin(4), procyanidin A2(5), aesculitannin A(6), quercetin-3-O-β-D-glucopyranoside(7). All the compounds except 5 were reported from *L. chinensis* pericarp for the first time.

**Key words:** *Litchi chinensis* pericarp; polyphenols; chemical constituents

荔枝(*Litchi chinensis*)为无患子科常绿植物的果实,是一种有名佳果,其营养丰富,味甜肉嫩,色泽鲜艳,主产于我国南方,目前以广西、广东、福建等省(自治区)栽培最多。在荔枝的深加工过程中产生的大量荔枝果皮作为大宗农产品废弃物至今未能较好地得到有效开发和利用。荔枝果皮含有大量的多酚类化合物,具有降糖、降血脂、抗氧化、抗菌、抗炎等生物活性,是极具有开发成保健品乃至药品的潜在

资源(何会等,2009;李书艺等,2010;宋茹等,2010;周玮婧等,2009, Köhler *et al*, 2008)。目前国内外对荔枝果皮的物质基础研究不多。为了更全面地掌握荔枝果皮的药效物质基础,本研究运用现代分离手段和鉴定技术,从新鲜荔枝果皮 80% 乙醇提取物中分离得到 7 个多酚化合物,根据波谱分析(<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR)以及文献数据对比分别鉴定为对羟基苯甲酸(p-hydroxybenzoic acid, 1)、原儿茶酸

收稿日期: 2013-12-05 修回日期: 2014-01-23

基金项目: 广西科技合作与交流计划项目(桂科合 1298014-10); 广西自然科学基金(2011GXNSFD018038); 广西植物研究所基本业务费(桂植业 13002); 广西植物功能物质研究与利用重点实验室开放基金(ZRJ2013-7)。

作者简介: 关小丽(1988),女,广西梧州市人,硕士研究生,主要从事天然产物化学及药理研究,(E-mail)gxli117g@163.com)。

\*通讯作者: 李典鹏,博士,研究员,主要从事天然产物物质基础、生物活性及开发利用研究,(E-mail)ldp@gxib.cn。

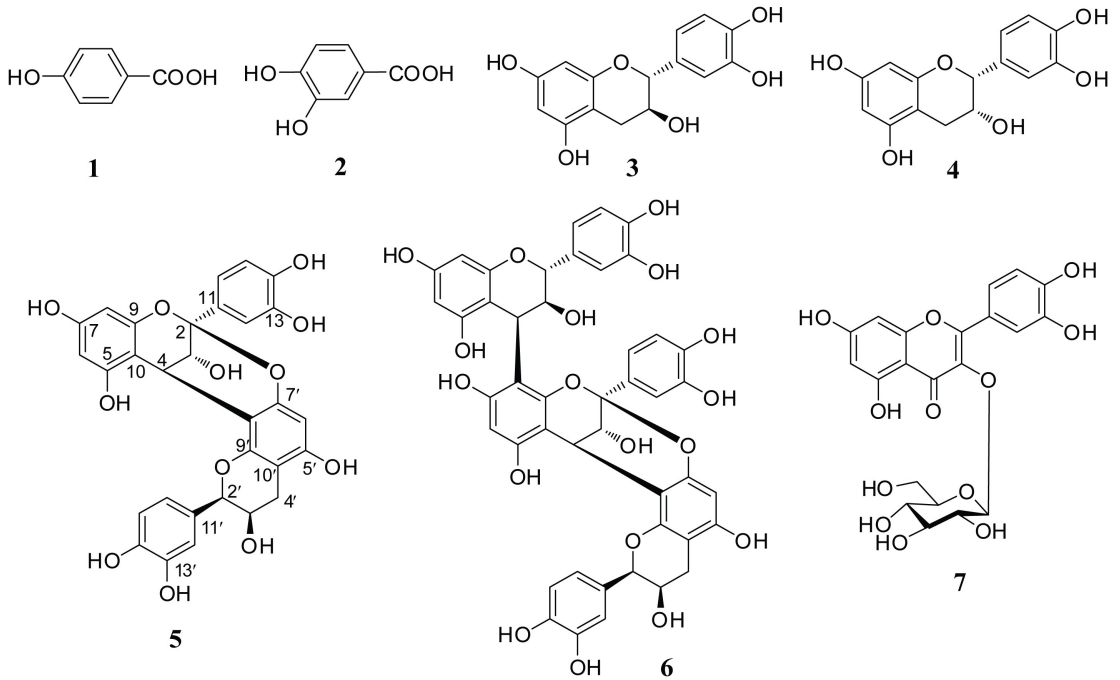


图 1 化合物 1-7 的结构式

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-7

(3,4-dihydroxybenzoic acid, **1**)、(+)-儿茶素[(+)-catechin, **2**]、(-)-表儿茶素[(-)-epicatechin, **3**]、原花青素 A2 (procyanidin A2, **4**)、aesculitannin A (**5**)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(querعتin-3-O-β-D-glucopyranoside, **6**)、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷(querعتin-3-O-β-D-glucopyranoside, **7**)。化合物 **1**~**4**、**6**~**7** 是首次从荔枝果皮中分离纯化到的化合物。

## 1 材料与仪器

新鲜的荔枝果皮 2013 年 7 月购于广西桂林市雁山区,经鉴定为无患子科荔枝(*Litchi chinensis*)的果皮,凭证标本存放于广西植物功能物质研究与利用重点实验室。

Brucker Avance 500 MHz 超导核磁共振波谱仪(瑞典 Bruker 公司);N-1100 旋转蒸发仪、CA-1111 冷却水循环(东京理化公司);硅胶薄层板 F<sub>254</sub> (0.2 mm thick, Merck KGaA, Darmstadt, Germany);MCI gel CHP 20P(75~150 μm; Mitsubishi Chemical, Tokyo, Japan);Sephadex LH-20 (25~100 μm; GE Healthcare Bio-Science AB, Uppsala, Sweden);Toyopearl Butyl-650C(TOSOH Co., Tokyo, Japan);试剂:甲醇、乙醇、甲酸、丙酮、甲苯、甲酸甲酯、氯仿均为分析纯(AR)。

## 2 提取与分离

新鲜荔枝皮 6.68 kg,用 80% 乙醇室温浸泡 2 次,过滤,合并滤液,减压浓缩滤液,滤除叶绿素及蜡质后继续浓缩得浸膏 651 g,取浸膏 550 g 水溶解后采用 Sephadex LH-20 柱层析(8 cm i.d.×55 cm, 0~100% MeOH, 10% 为一梯度,每一梯度 2 L)进行梯度洗脱,每流份收集 250 mL,经硅胶 F<sub>254</sub> 薄层板跟踪检测分为 12 个部位(Fr.1-12)。Fr.4(103 g)经 MCI gel CHP 20P(6 cm i.d.×50 cm),用 0~100% MeOH 梯度洗脱,经 TLC 检测合并得到四个组份:Fr.4-1(15.6 g)、Fr.4-2(5.52 g)、Fr.4-3(32.1 g)、Fr.4-4(46.6 g)。Fr.4-2 组份经 Sephadex LH-20(0~100% MeOH)及 Toyopearl Butyl 650C(0~100% MeOH)梯度洗脱即得到化合物 **7**(70 mg)。Fr.4-3 组份经 Sephadex LH-20 (0~100% MeOH)、Sephadex LH-20 (100~50% EtOH)及 Toyopearl Butyl 650C(0~100% MeOH)梯度洗脱得到化合物 **1**(3 mg)、**2**(118 mg)、**3**(2.15 g)、**4**(2.00 g)。Fr.5(3.24 g)经 MCI gel CHP 20P(0~100% MeOH)、Sephadex LH-20(0~100% MeOH)柱层析,得到化合物 **5**(38 mg)、**6**(27 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 白色无晶形粉末,分子式  $C_7H_6O_3$ 。

$^1H$ -NMR(500 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 7.24(2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3, 5), 8.41(2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2, 6);  $^{13}C$ -NMR(125 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 116.1(C-3, 5), 122.9(C-1), 132.8(C-2, 6), 163.4(C-4), 172.1(C-7)。上述波谱数据与文献(Sang *et al.*, 2002; 许柘等, 2013)报道基本一致,故鉴定化合物 1 为对羟基苯甲酸。

化合物 2 白色无晶形粉末,分子式  $C_7H_6O_4$ 。

$^1H$ -NMR(500 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 6.94(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5), 7.52(1H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-6), 7.58(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2);  $^{13}C$ -NMR(125 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 114.4(C-5), 116.2(C-2), 121.6(C-6), 122.5(C-1), 144.2(C-3), 149.5(C-4), 167.1(C-7)。上述波谱数据与文献(Ban *et al.*, 2007; 郑丹等, 2007)报道基本一致,故鉴定化合物 2 为原儿茶酸。

化合物 3 黄色无晶形粉末,分子式  $C_{15}H_{14}O_6$ 。

$^1H$ -NMR(500 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 2.52(1H, dd,  $J = 9.0, 16.0$  Hz, H-4<sub>ax</sub>), 2.91(1H, dd,  $J = 5.5, 16.0$  Hz, H-4<sub>eq</sub>), 3.99(1H, m, H-3), 4.54(1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-2), 5.87(1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 6.03(1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.75(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.80(1H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-6'), 6.91(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2');  $^{13}C$ -NMR(125 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 27.4(C-4), 67.3(C-3), 81.8(C-2), 94.6(C-8), 95.3(C-6), 99.6(C-10), 114.4(C-5'), 114.8(C-2'), 119.1(C-6'), 131.2(C-1'), 144.5(C-3'), 144.8(C-4'), 156.1(C-5), 156.6(C-9), 156.8(C-7)。上述数据与文献(李延芳等, 2003)报道基本一致,故鉴定化合物 3 为(+)-儿茶素。

化合物 4 浅黄色无晶形粉末,分子式  $C_{15}H_{14}O_6$ 。

$^1H$ -NMR(500 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 2.73(1H, dd,  $J = 3.5, 17.0$  Hz, H-4<sub>ax</sub>), 2.85(1H, dd,  $J = 5.0, 17.0$  Hz, H-4<sub>eq</sub>), 4.21(1H, s, H-3), 4.87(1H, d,  $J = 4.5$  Hz, H-2), 5.93(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.03(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.80(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.82(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6'), 7.05(1H, s, H-2');  $^{13}C$ -NMR(125 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 27.4(C-4), 65.4(C-3), 77.9(C-2), 94.1(C-8), 94.7(C-6), 98.2(C-10), 113.8(C-5'), 114.0(C-2'), 117.8(C-6'),

130.6(C-1'), 143.8(C-3'), 143.9(C-4'), 155.5(C-5), 156.0(C-9), 156.1(C-7)。上述数据与文献(颜仁梁等, 2009)报道基本一致,故鉴定化合物 4 为(-)表儿茶素。

化合物 5 浅棕色无晶形粉末,分子式  $C_{30}H_{24}O_{12}$ 。

$^1H$ -NMR(500 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 2.80(1H, dd,  $J = 1.5, 17.0$  Hz, H-4'<sub>ax</sub>), 2.94(1H, dd,  $J = 5.0, 17.0$  Hz, H-4'<sub>eq</sub>), 4.15(1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-3), 4.32(1H, m, H-3'), 4.35(1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-4), 4.96(1H, br s, H-2'), 6.00(1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-6), 6.09(1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-8), 6.16(1H, br s, H-6'), 6.86(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-15), 6.87(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-15'), 7.04(1H, dd,  $J = 2.5, 8.2$  Hz, H-16'), 7.06(1H, dd,  $J = 2.5, 8.0$  Hz, H-16), 7.28(1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-12), 7.29(1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-12');  $^{13}C$ -NMR(125 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 29.7(C-4), 29.7(C-4'), 66.8(C-3'), 67.1(C-3), 81.6(C-2'), 96.3(C-16'), 96.5(C-8), 98.1(C-6), 100.2(C-2), 102.2(C-10'), 104.1(C-10), 107.2(C-8'), 115.5(C-12'), 115.5(C-12), 115.7(C-15'), 115.8(C-15), 119.6(C-16'), 120.2(C-16), 131.0(C-11'), 132.3(C-11), 145.5(C-14), 145.9(C-14'), 146.2(C-13), 146.9(C-13'), 152.0(C-9'), 152.2(C-7'), 154.2(C-9), 156.4(C-5'), 156.9(C-5), 157.9(C-7)。上述数据与文献(Rooux *et al.*, 1998)报道基本一致,故鉴定化合物 5 为原花青素 A2。

化合物 6 浅棕色无晶形粉末,分子式  $C_{45}H_{36}O_{18}$ 。

$^1H$ -NMR(500 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 2.66(1H, m, H-4''<sub>ax</sub>), 2.87(1H, dd,  $J = 4.6, 17.5$  Hz, H-4''<sub>eq</sub>), 4.08(1H, br s, H-3), 4.20(1H, br s, H-3'), 4.23(1H, m, H-3''), 4.51(1H, d,  $J = 2.7$  Hz, H-4), 4.62(1H, br s, H-4'), 4.96(1H, br s, H-2), 4.98(1H, br s, H-2''), 5.90(1H, s, H-6'), 6.01(1H, br s, H-6), 6.02(1H, s, H-6''), 6.08(1H, br s, H-8), 6.77(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-15), 6.79(1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-15'), 6.80(1H, dd,  $J = 2.1, 8.2$  Hz, H-16''), 6.81(1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-15''), 6.93(1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-12''), 6.98(1H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-16), 7.04(1H, dd,  $J = 2.1, 8.0$  Hz, H-15'), 7.18(1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-12), 7.20(1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-12');  $^{13}C$ -NMR(125 MHz, acetone- $d_6$ ) $\delta$ : 29.6(C-4''), 30.3(C-4'), 37.2(C-4), 67.0(C-3''), 67.7(C-3'), 73.4(C-3), 77.3(C-2), 89.1(C-2''), 96.7(C-6), 96.9(C-

6''), 98.7(C-8), 100.8(C-2'), 103.6(C-10), 103.7(C-10''), 103.8(C-10'), 104.6(C-6'), 107.9(C-8''), 109.4(C-8'), 115.1(C-7''), 115.6(C-12), 115.9(C-15), 116.0(C-15''), 116.2(C-12''), 116.3(C-12'), 116.5(C-15'), 119.3(C-16), 120.3(C-16'), 120.9(C-16''), 131.1(C-11'), 131.3(C-11''), 132.2(C-11), 145.7(C-14), 145.9(C-13), 146.0(C-13'), 146.2(C-13''), 146.6(C-14'), 146.8(C-14''), 149.6(C-5'), 151.0(C-9''), 154.7(C-9'), 155.1(C-9), 156.9(C-5), 157.1(C-5''), 157.9(C-7'), 158.3(C-7), 上述数据与文献(Xu *et al.*, 2010)报道基本一致,故鉴定化合物 6 为 aesculitannin A。

化合物 7 浅棕色无晶形粉末,分子式  $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。

$^1H$ -NMR (500 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 3.21 - 3.73 (6H, m, H-2'', 3'', 4'', 5'', 6ax'', 6eq''), 5.25 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz, H-1''), 6.19 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.38 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 6.87 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 7.58 (1H, dd,  $J = 2.0, 8.0$  Hz, H-6'), 7.71 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2');  $^{13}C$ -NMR (125 MHz, acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 61.2(C-6''), 69.8(C-4''), 74.3(C-2''), 76.7(C-5''), 77.0(C-3''), 93.3(C-8), 98.5(C-6), 103.0(C-1''), 104.3(C-10), 114.6(C-2'), 116.2(C-5'), 121.7(C-6'), 121.8(C-1'), 134.2(C-3), 144.5(C-3'), 148.4(C-4'), 157.1(C-2), 157.6(C-9), 161.6(C-5), 164.7(C-7), 178.1(C-4), 上述数据与文献(Liu *et al.*, 2010)报道基本一致,故鉴定化合物 7 为槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷。

## 参考文献:

- Ban JY, Cho SO, Jeon SY, *et al.* 2007. 3,4-Dihydroxybenzoic acid from smilacis chinae rhizome protects amyloid protein(25-35)-induced neurotoxicity in cultured rat cortical neurons[J]. *Neurosci Lett*, **420**:184-188
- Hi H(何会), Song Z(宋哲), Xie BX(谢碧秀), *et al.* 2009. Study on extraction and purification and antioxidant properties in vitro of anthocyanins from *Litchi* Fruit Pericarp(荔枝皮花色苷体外抗氧化能力研究)[J]. *Food Sci Technol Int* (食品科学), **30** (1):22-25
- Li SZ(李时珍). 1912. Compendium of Materia Medica(本草纲目)[M]. Shanghai(上海):Kam Chapter Book Bureau Published(锦章图书局印行):342-343
- Köhler N, Wray V, Winterhalter P, *et al.* 2008. Preparative isolation of procyanidins from grape seed extracts by high-speed counter-current chromatography[J]. *J Chromatogr A*, **1177**:114-125
- Liu H, Mou Y, Zhao JL, *et al.* 2010. Flavonoids from *Halostachys caspica* and their antimicrobial and antioxidant activities[J]. *Molecules*, **15**:7 933-7 945
- Li SY(李书艺), Zhou WJ(周玮婧), Sun ZD(孙智达), *et al.* 2010. Antioxidant activity and DNA damage preventing effect of procyanidins from *Litchi chinensis* Pericarp(荔枝皮原花青素的体外抗氧化活性和对 DNA 损伤的保护作用)[J]. *Food Sci Technol Int* (食品科学), **31**(1):14-18
- Li TF(刘廷芳), Hu LX(胡立宏), Lou FC(楼凤昌). 2003. Studies on the constituents of *Rosa multiflora* (野蔷薇根化学成分的研究)[J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), **38**(5):336-338
- Roux ELe, Doco T, Sarni-Manchado P, *et al.* 1998. A-type proanthocyanidins from pericarp of *Litchi chinensis*[J]. *Phytochemistry*, **48**:1 251-1 258
- Sang SM, Lapsley KR, Jeong WS, *et al.* 2002. Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins(*Prunus amygdalus* Batsch)[J]. *J Agric Food Chem*, **50**:2 459-2 463
- Song R(宋茹), Wei RB(韦荣编), Hu JS(胡金申), *et al.* 2010. *In vitro* nitrite scavenging capacity of *Litchi* Pericarp pigment(荔枝皮色素体外清除亚硝酸盐作用研究)[J]. *Food Sci Technol Int* (食品科学), **31**(5):104-107
- Xu XN, Xie HH, Wang YE, *et al.* 2010. A-type proanthocyanidins from lychee seeds and their antioxidant and antiviral activities [J]. *J Agric Food Chem*, **58**:11 667-11 672
- Xu N(许 柎), Shi YN(石亚囡), Xie X(谢雪), *et al.* 2013. A novel phenolic glycoside from *Cibotium barometz* (金毛狗脊中的一个新酚苷)[J]. *Chin Tradit Herb Drug*, **44**(4):383-386
- Yan RL(颜仁梁), Liu ZG(刘志刚). 2009. Isolation and characterization of polyphenols in seed of *Litchi chinensis* (荔枝核多酚类物质的分离与鉴定)[J]. *J Chin Med Mat* (中药材), **32**:522-523
- Zhou WJ(周玮婧), Sui Y(隋勇), Sun ZD(孙智达), *et al.* 2012. Synergistic antioxidant effects of procyanidins from *Litchi chinensis* Pericarp and VC or VE(荔枝皮原花青素与 VC、VE 的协同抗氧化研究)[J]. *Food Sci Technol Int* (食品科学), **33** (3):5-8
- Zheng D(郑丹), Zhang XQ(张晓琦), Wang Y(王英), *et al.* 2007. Chemical constituents of the aerial parts of *Blumea riparia* (滇桂艾纳香地上部分的化学成分)[J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), **6**(5):421-423