

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2014.02.007

刘春丽,关小丽,李典鹏,等. 龙眼壳中化学成分的研究(I)[J]. 广西植物,2014,34(2):167-169

Liu CL, Guan XL, Li DP, et al. Study on the chemical constituents of *Dimocarpus longan* pericarp (I)[J]. *Guihaia*, 2014, 34(2):167-169

龙眼壳中化学成分的研究(I)

刘春丽^{1,2}, 关小丽^{1,3}, 李典鹏¹, 黄永林^{1*}

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

摘要: 通过多种柱色谱对龙眼壳中多酚类成分进行分离纯化及结构鉴定。结果表明:从中得到6个多酚类化合物,根据波谱数据分析及文献对比,分别鉴定为原儿茶酸(1)、没食子酸(2)、1,2,3,4,6-O-五没食子酰葡萄糖(3)、柯里拉京(4)、乙酰甲基-老鹳草素(5)、(-)-表儿茶素(6)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 龙眼壳; 化学成分; 分离

中图分类号: Q946.91 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2014)02-0167-03

Study on the chemical constituents of *Dimocarpus longan* pericarp (1)

LIU Chun-Li^{1,2}, GUAN Xiao-Li^{1,3}, LI Dian-Peng¹, HUANG Yong-Lin^{1*}(1. *Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization, Guangxi Institute of Botany*, Guilin 541006, China; 2. *Guangxi Normal University*, Guilin 541004, China;3. *Guangxi University of Chinese Medicine*, Nanning 530001, China)

Abstract: The chemical constituents of *Dimocarpus longan* pericarp were isolated and purified by Sephadex LH-20, MCI gel CHP 20P, and Toyopearl Butly-650C column chromatography and yield six polyphenol compounds. Their structures were elucidated by NMR and literature as: 3,4-dihydroxybenzoic acid(1), gallic acid(2), 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose(3), corilagin(4), acetylgeraniin(5), (-)-epicatechin(6). All compounds were isolated from the *D. longan* Pericarp for the first time.

Key words: *Dimocarpus longan* pericarp; chemical constituent; isolation

龙眼(*Dimocarpus longan*)为无患子科龙眼属植物,与荔枝、香蕉、菠萝(凤梨)同为华南四大珍果,主要分布于广西、广东、福建和台湾等省(区)。龙眼肉为我国传统医学临床常用药,素有开胃健脾、补虚益智等功效。龙眼壳为龙眼的果皮,据《本草再新》记载,味甘、性温、无毒、入肺经。现代药物化学研究表明,龙眼壳含有皂素、鞣质、多糖等成分,主治心虚头晕,散邪祛风,聪耳明目,水煎液外涂可治烫伤、皮肤过敏、痈疖、止痛定痛等病症(江苏新医学院,

2006);所含的多糖具有提高小鼠NK细胞的活性,从而达到增强免疫功效(李福森等,2011)。此外,龙眼壳提取物含有较强的抗氧化活性(郑公铭等,2007)。但龙眼壳的化学成分鲜有报道。为全面了解龙眼壳的药效物质基础,本研究对其80%丙酮提取物的化学成分进行了分离、纯化,得到6个多酚类化合物,鉴定为原儿茶酸(1)、没食子酸(2)、1,2,3,4,6-O-五没食子酰葡萄糖(3)、柯里拉京(4)、乙酰甲基-老鹳草素(5)、(-)表儿茶素(6)。

收稿日期: 2013-12-06 修回日期: 2014-02-23

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: 刘春丽(1988-),女,山东济宁人,硕士研究生,研究方向为野生动植物保护与利用,(E-mail)log06302109@126.com。

*通讯作者: 黄永林,博士,研究员,主要从事天然产物物质基础、生物活性、质量控制及其开发利用研究,(E-mail)hyl@gxib.cn。

1 材料与仪器

新鲜的龙眼皮 2012 年 7 月购于广西桂林市雁山市场,经鉴定为无患子科龙眼属植物成熟龙眼 (*Dimocarpus longan*) 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。

Bruker Avance 500 型核磁共振波谱仪(瑞典 Bruker 公司);BS210S、BL610 电子天平(北京 Sartorius Balances, Ltd.);CHF161RA 自动接收仪(东

京理化);N-1100 旋转蒸发仪(东京理化);OSB-2100 水浴锅(东京理化)。

硅胶薄层板 F₂₅₄(0.2 mm thick, Merck KGaA, Darmstadt, Germany);葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(25~100 m; GE Healthcare Bio-Science AB, Uppsala, Sweden);Diaion HP20SS(75-150 μm; Mitsubishi Chemical, Tokyo, Japan);MCI gel CHP 20P(75-150 μm; Mitsubishi Chemical, Tokyo, Japan);Toyopearl Butyl-650C(TOSOH Co., Tokyo, Japan);甲醇、乙醇、丙酮等试剂均为分析纯。

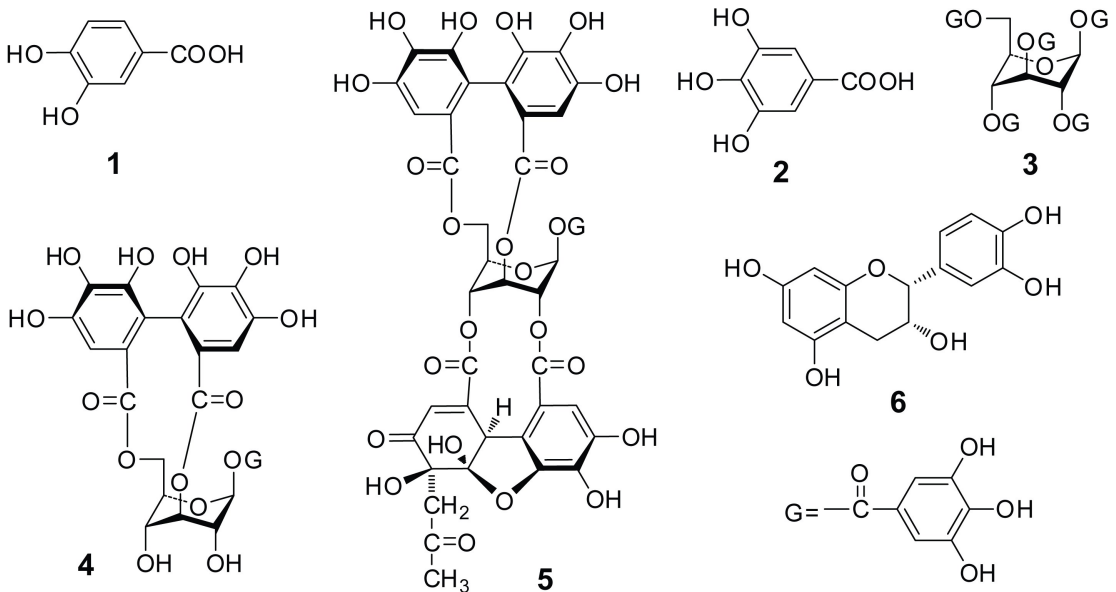


图 1 化合物 1-6 的结构式

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-6

2 提取与分离

新鲜龙眼果皮 4.0 kg,室温下 80% 丙酮浸泡提取 2 次,每次浸泡 7 d,合并提取液,浓缩后浓缩液上 Diaion HP20SS 柱,依次用水-甲醇(100:0→0:100,10%为一梯度,每一梯度 2 L)及 100% 丙酮溶剂洗脱,经 TLC 检测合并得到 11 个组份(Fr.1~11)。组份 Fr.1(2.26 g)经 Sephadex LH-20 及 MCI 层析柱经水-甲醇(100:0→0:100,10%为一梯度)溶剂洗脱分离,得到化合物 1(8 mg)。Fr.5(23.0 g)上 Sephadex LH-20 层析柱经乙醇-水(100:0→0:50)及 MCI 层析柱经水-甲醇(100:0→0:100)溶剂洗脱分离得化合物 2(20 mg)、6(13 mg)。Fr.6(15.7 g)经 Sephadex LH-20、MCI、Toyopearl Bu-

tyl-650C 层析柱反复分离得到化合物 4(10 mg)、3(18 mg)、5(2.3 g)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色无晶形粉末,分子式 C₇H₆O₄。¹H-NMR(500 MHz, acetone-*d*₆) δ: 6.91(1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 7.46(1H, dd, *J* = 2.0, 8.5 Hz, H-6), 7.53(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2);¹³C-NMR(125 MHz, acetone-*d*₆) δ: 113.9(C-5), 115.7(C-2), 121.2(C-6), 121.8(C-1), 144.0(C-3), 149.2(C-4), 166.7(C-7)。上述数据与 Ban *et al.*(2007)报道的结果基本一致,故鉴定化合物 1 为原儿茶酸。

化合物 2 白色无晶形粉末,分子式 C₇H₆O₅。¹H-NMR(500 MHz, acetone-*d*₆) δ: 7.14(2H, s, H-

2,6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 109.9(C-2,6), 121.7(C-1), 138.7(C-4), 145.8(C-3,5), 168.7(C-7)。上述数据与文献(Ma *et al.*, 2005; 徐庆等, 2009)报道的结果基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为没食子酸。

化合物 **3** 白色无晶形粉末, 分子式 $\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{O}_{26}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, acetone- d_6) δ : 4.36 (2H, m, H-6), 4.62(1H, m, H-5), 5.68(1H, dd, $J = 8.5, 9.5$ Hz, H-2), 5.68(1H, t, $J = 10.0$ Hz, H-4), 6.07(1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-3), 6.34(1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-1), 7.03, 7.05, 7.10, 7.13, 7.20 (each 2H, s, H-galloyl-2,6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 60.3(C-6), 66.8(C-4), 69.15(C-2), 70.7(C-3), 71.2(C-5), 90.7(C-1), 107.39, 107.44, 107.54, 107.55, 107.64 (each 2C, C-galloyl-2,6), 116.7, 117.29, 117.33, 117.4, 118.3 (each 1C, C-galloyl-1), 136.5, 136.8, 137.0, 137.1, 137.4 (each 1C, C-galloyl-4), 143.29, 143.32, 143.36, 143.38, 143.5 (each 2C, C-galloyl-3,5), 162.8, 163.5, 163.7, 163.8, 164.2 (each 1C, C-galloyl-7)。上述数据与张晓燕等(2001)报道的结果基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 1,2,3,4,6-*O*-五没食子酰葡萄糖。

化合物 **4** 白色无晶形粉末, 分子式 $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{18}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 4.08(1H, br s, H-2), 4.13(1H, dd, $J = 8.5, 11.0$ Hz, H-6ax), 4.46(1H, br s, H-4), 4.52(1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-5), 4.83(1H, br s, H-3), 4.91(1H, t, $J = 11.0$ Hz, H-6eq), 6.38(1H, s, H-1), 6.70(1H, s, H-ring B-5), 6.84(1H, s, H-ring C-5), 7.12(2H, s, H-ring A-2,6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 61.3(C-4), 63.5(C-6), 68.1(C-2), 69.9(C-3), 74.7(C-5), 93.5(C-1), 107.1(C-ring B-5), 109.1(C-ring C-5), 109.8(C-ring A-2,6), 115.1(C-ring B-1), 115.8(C-ring C-1), 119.8(C-ring A-1), 124.7(C-ring C-2), 124.8(C-ring B-2), 135.7(C-ring C-3), 136.3(C-ring B-3), 138.5(C-ring A-4), 143.9(C-ring C-4), 144.0(C-ring B-4), 144.1(C-ring C-6), 144.5(C-ring B-6), 145.0(C-ring A-3,5), 164.6(C-ring A-7), 166.5(C-ring C-6), 167.9(C-ring B-7)。上述数据与文献(Chung *et al.*, 2003; Thitilertdecha *et al.*, 2010)报道的结果基本一致, 故鉴定化合物 **4** 为柯里拉京。

化合物 **5** 浅黄色无晶形粉末, 分子式为 $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{O}_{27}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 2.17(3H,

s, H-ring E-9'), 3.00(1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-ring E-7ax'), 3.46(1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-ring E-7eq'), 4.42(1H, dd, $J = 7.5, 10.0$ Hz, H-6ax), 4.79(1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6eq), 4.82(1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-5), 4.90(1H, br s, H-ring E-1'), 5.45(1H, br s, H-4), 5.52(1H, br s, H-3), 5.54(1H, br s, H-2), 6.33(1H, s, H-ring E-3'), 6.59(1H, br s, H-glc-1), 6.64(1H, s, H-ring B-3), 7.06(1H, s, H-ring C-3), 7.18(2H, s, H-ring A-2,6), 7.22(1H, s, H-ring D-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 31.2(C-ring E-9'), 49.3(C-ring E-7'), 51.3(C-ring E-1'), 61.6(C-3), 63.0(C-6), 65.8(C-4), 69.2(C-2), 72.6(C-5), 80.2(C-ring E-5'), 91.2(C-1), 107.1(C-ring C-3), 108.6(C-ring E-6'), 109.3(C-ring B-3), 109.8(C-ring A-2,6), 112.5(C-ring D-3), 114.5(C-ring C-1), 116.5(C-ring D-1), 116.4(C-ring C-1), 119.6(C-ring A-1), 119.7(C-ring D-2), 123.3(C-ring B-2), 124.1(C-ring C-2), 126.3(C-ring E-3), 135.1(C-ring C-5), 136.4(C-ring D-5), 136.9(C-ring B-5), 139.4(C-ring A-4), 143.4(C-ring B-4), 144.0(C-ring B-6), 144.3(C-ring C-6), 144.3(C-ring C-4), 144.5(C-ring E-2'), 145.1(C-ring A-3,5), 146.0(C-ring D-6), 146.6(C-ring D-4), 163.7(C-ring E-10'), 164.2(C-ring D-7), 164.4(C-ring A-7), 165.5(C-ring B-7), 167.6(C-ring C-7), 196.8(C-ring E-4'), 205.2(C-ring E-8')。上述数据与 Takashi *et al.* (1992)报道的结果基本一致, 故化合物 **5** 鉴定为乙酰甲基-老鹳草素。

化合物 **6** 浅黄色无晶形粉末, 分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 2.71(1H, dd, $J = 3.5, 17.0$ Hz, H-4ax), 2.83(1H, dd, $J = 5.0, 17.0$ Hz, H-4eq), 4.20(1H, s, H-3), 4.86(1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-2), 5.93(1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 6.03(1H, d, $J = 1.9$ 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'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 27.4(C-4), 65.4(C-3), 77.9(C-2), 94.1(C-8), 94.7(C-6), 98.2(C-10), 113.6(C-5'), 114.0(C-2'), 117.3(C-6'), 130.3(C-1'), 142.6(C-3'), 143.6(C-4'), 155.1(C-5), 156.0(C-9), 156.6(C-7)。上述数据与颜仁梁等(2009)报道的结果基本一致, 故鉴定化合物 **6** 为(-)-表儿茶素。

(下转第 173 页 Continue on page 173)