

荔枝核的五个苷类成分

徐新亚, 谢海辉*, 魏孝义

(中国科学院华南植物园, 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 广州 510650)

摘要: 通过溶剂分部和多种色谱分离, 从荔枝(*Litchi chinensis* Sonn.)核中得到 5 个苷类成分。经光谱分析及与文献数据对照, 分别鉴定为(-)-松脂素 4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、苯乙基 β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、乙基 β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、乙基 α -D-吡喃葡萄糖苷 (4)和胞苷 (5)。它们均为首次从荔枝核中分离得到。

关键词: 荔枝核; 松脂素葡萄糖苷; 苯乙基葡萄糖苷; 乙基葡萄糖苷; 胞苷

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2012.02.017

Five Glycosides from the Seeds of *Litchi chinensis*

XU Xin-ya, XIE Hai-hui*, WEI Xiao-yi

(Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Five glycosides were isolated from the seeds of *Litchi chinensis* Sonn. by means of solvent fractionation and multiple chromatography. On the basis of spectral data, they were identified as (-)-pinoresinol 4- O - β -D-glucopyranoside (1), phenylethyl β -D-glucopyranoside (2), ethyl β -D-glucopyranoside (3), ethyl α -D-glucopyranoside (4) and cytidine (5). They were all isolated from litchi seeds for the first time.

Key words: *Litchi chinensis* seeds; Pinoresinol glucoside; Phenylethyl glucoside; Ethyl glucoside; Cytidine

荔枝核为无患子科 (Sapindaceae) 植物荔枝 (*Litchi chinensis* Sonn.)的干燥成熟种子, 是我国药典收录的中药材, 用于寒疝腹痛, 睾丸肿痛, 具有降血糖、调血脂、抗肿瘤、抗病毒等作用^[1-2]。目前从荔枝核中报道有 12 个黄酮苷、5 个倍半萜苷、3 个半乳糖脂脂肪酸甘油酯、1 个三元环脂脂肪酸苷和 1 个己酸苷^[3-7]。本文报道从荔枝核中获得的另外 5 个苷类成分的提取、分离和结构鉴定。

1 材料和方法

1.1 材料

成熟荔枝品种黑叶 (*L. chinensis* ‘Heiye’)果实采自广州市萝岗区果园, 人工取出果核, 洗净, 搅碎。

柱色谱用正相硅胶(100 ~ 200 目)为青岛海洋

化工有限公司产品、反相硅胶 Develosil ODS (S -75 μ m)为日本野村化学株式会社产品、葡聚糖凝胶 LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司产品、大孔树脂 HP-20 为日本三菱化学株式会社产品; 薄层色谱(TLC)用正相硅胶(HFGF₂₅₄)板为山东烟台江友硅胶开发有限公司产品、反相硅胶(RP-18 F_{254S})板为德国默克公司产品, 显色方法为紫外(254 nm)吸收、喷洒 10% 硫酸-乙醇溶液并烘烤。

1.2 仪器

高效液相色谱(HPLC)分析与制备采用日本岛津公司 LC-6AD 型液相色谱仪、RID-10A 视差检测器和 YMC-Pack ODS-A (250 mm $\times$ 4.6 mm 和 250 mm $\times$ 20 mm i.d.)色谱柱; 电喷雾质谱(ESIMS)测定采用美国应用生物系统公司 MDS SCIEX API 2000 LC/MS/MS 质谱仪; 核磁共振谱测定采用瑞士

收稿日期: 2011-08-16 接受日期: 2011-08-23

基金项目: 中国科学院生命科学领域基础前沿研究专项基金(KSCX2-EW-J-28)资助

作者简介: 徐新亚, 博士, 现在中国科学院南海海洋研究所工作。E-mail: xuxinya@scbg.ac.cn

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: xiehaih@scbg.ac.cn

布鲁克公司 Bruker DRX-400 型核磁共振仪, 化学位移值(δ , ppm)以溶剂残留峰(CD_3OD : δ_{H} 3.31, δ_{C} 49.0; $\text{DMSO}-d_6$: δ_{H} 2.50, δ_{C} 39.5)为参照^[8]。

1.3 提取和分离

新鲜荔枝种子碎片 6350 g 用 95% 乙醇室温浸泡提取, 减压浓缩得乙醇提取物(934.9 g)。取其中 906.3 g 溶于水中, 依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 减压浓缩得石油醚溶解物(38.8 g)和正丁醇溶解物(151.6 g)。全部石油醚溶解物经硅胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇(10:0~7:3, V/V)洗脱, 收集流份, TLC 检查后合并为 11 个组分(Frs.P1~P11)。Fr.P6 经反相硅胶柱色谱分离, 以甲醇-水(1:9~8:2, V/V)洗脱, 收集流份, TLC 检查后合并为 15 个亚组分(Frs.P6-1~P6-15); Fr.P6-1 经 HPLC 制备, 以甲醇-水(1:9, V/V)为流动相, 流速 5 mL min⁻¹, 得化合物 **3** (5.2 mg, t_{R} 15.4 min, 0.00008%)。Fr.P9 经反相硅胶柱色谱分离, 以甲醇-水(1:9~6:4, V/V)洗脱, 收集到 35 个流份(Frs.P9-1~P9-35); Fr.P9-2 经 HPLC 制备, 以水为流动相, 流速 5 mL min⁻¹, 得化合物 **4** (5.1 mg, t_{R} 27.2 min, 0.00008%) 和 **5** (8.0 mg, t_{R} 31.7 min, 0.00013%)。正丁醇溶解物(141.2 g)经大孔树脂柱色谱分离, 依次用水和甲醇洗脱; 全部甲醇洗脱物(80.8 g)经硅胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇(9:1~5:5, V/V)洗脱, 收集流份, TLC 检查后合并为 7 个组分(Frs.B1~B7)。Fr.B2 经葡聚糖凝胶柱色谱分离, 再经 HPLC 制备, 以甲醇-水(36:64, V/V)为流动相, 流速 5 mL min⁻¹, 得化合物 **1** (9.8 mg, t_{R} 56.2 min, 0.00018%) 和 **2** (12.3 mg, t_{R} 51.6 min, 0.00022%)。

1.4 结构鉴定

(-)-松脂素 4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(**1**) 白色粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -68.3° (c 0.70, MeOH); ESIMS m/z 543 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 559 $[\text{M} + \text{K}]^+$, 519 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 555 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$; ¹H NMR (CD_3OD , 400 MHz): δ 7.03 (1H, d, $J=1.7$ Hz, H-2), 7.15 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5), 6.92 (1H, dd, $J=1.7, 8.3$ Hz, H-6), 4.76 (1H, d, $J=3.8$ Hz, H-7), 3.13 (2H, br s, H-8,8'), 4.24 (2H, m, Heq-9,9'), 3.40 (2H, m, Hax-9,9'), 6.95 (1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, dd, $J=1.7, 8.1$ Hz, H-6'), 4.70 (1H, d, $J=4.3$ Hz, H-7'), 3.85 (3H, s, OCH_3), 3.87 (3H, s,

OCH_3), 4.84 (1H, overlap, H-1"); ¹³C NMR (CD_3OD , 100 MHz): δ 137.5 (C-1), 111.6 (C-2), 147.5 (C-3), 151.0 (C-4), 118.0 (C-5), 120.1 (C-6), 87.5 (C-7), 55.5 (C-8), 72.7 (C-9), 133.8 (C-1'), 111.0 (C-2'), 147.3 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.8 (C-6'), 87.1 (C-7'), 55.3 (C-8'), 72.7 (C-9'), 56.4 (OCH_3), 56.8 (OCH_3), 102.8 (C-1'), 74.9 (C-2'), 77.8 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.5 (C-6')。光谱数据与文献[9]中(-)-松脂素 4-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷的数据一致。

苯乙基 β -D-吡喃葡萄糖苷(**2**) 白色粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -35.8° (c 1.00, MeOH); ESIMS m/z 307 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 319 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$; ¹H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ 7.26~7.30 (4H, m, H-2,3,5,6), 7.19 (1H, m, H-4), 2.85 (2H, m, H₂-7), 3.94 (1H, dd, $J=8.1, 16.6$ Hz, Ha-8), 3.65 (1H, m, Hb-8), 4.18 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'); ¹³C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): δ 138.7 (C-1), 128.3 (C-2), 128.9 (C-3), 126.1 (C-4), 128.9 (C-5), 128.3 (C-6), 102.9 (C-1'), 73.5 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.9 (C-5'), 61.1 (C-6')。光谱数据与文献^[10]中苯乙基 β -D-吡喃葡萄糖苷的数据一致。

乙基 β -D-吡喃葡萄糖苷(**3**) 白色粉末; $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -27.2° (c 0.40, MeOH); ESIMS m/z 231 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 207 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 243 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$; ¹H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ 3.81 (1H, dq, $J=9.6, 7.1$ Hz, Ha-1), 3.48 (1H, dq, $J=9.6, 7.1$ Hz, Hb-1), 1.13 (3H, t, $J=7.1$ Hz, H₃-2), 4.10 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'); ¹³C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): δ 63.8 (C-1), 15.2 (C-2), 102.6 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.8 (C-3'), 70.1 (C-4'), 76.8 (C-5'), 61.1 (C-6')。光谱数据与文献[11]中乙基 β -D-吡喃葡萄糖苷的数据基本一致。

乙基 α -D-吡喃葡萄糖苷(**4**) 白色粉末; ESIMS m/z 231 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 207 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 243 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$; ¹H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz): δ 1.13 (3H, t, $J=7.1$ Hz, H₃-2), 4.63 (1H, d, $J=3.4$ Hz, H-1'); ¹³C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz): δ 62.4 (C-1), 15.1 (C-2), 98.8 (C-1'), 69.7 (C-2'), 71.2 (C-3'), 68.4 (C-4'), 68.9 (C-5'), 60.7 (C-6')。光谱数据与文献[12]中乙基 α -D-吡喃葡萄糖苷的数据基本一致。

胞苷(**5**) 白色粉末; ESIMS m/z 266 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 278 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$; ¹H NMR (CD_3OD , 400 MHz):

δ 5.89 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-5), 8.04 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H-6), 5.85 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-1'), 4.86 (overlap, H-2'), 4.13 (1H, br d, $J=3.7$ Hz, H-3'), 4.02 (1H, m, H-4'), 3.73 (1H, dd, $J=3.2, 12.7$ Hz, H-5'), 3.88 (1H, dd, $J=2.6, 12.4$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (CD_3OD , 100 MHz): δ 158.5 (C-2), 167.7 (C-4), 95.9 (C-5), 143.1 (C-6), 92.4 (C-1'), 70.7 (C-2'), 76.2 (C-3'), 85.8 (C-4'), 61.9 (C-5')。光谱数据与文献[13]中胞苷的数据基本一致。

2 结果和讨论

通过溶剂提取分部、柱色谱和高效液相色谱分离,从荔枝核乙醇提取物中分离获得了 5 个化合物,并利用光谱分析方法确定了它们的结构,分别为(-)-松脂素 4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷 (1)、苯乙基 β -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、乙基 β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、乙基 α -D-吡喃葡萄糖苷 (4)和胞苷 (5),它们均为首次从荔枝核中分离得到。据报道,松脂素苷和苯乙基苷有抗流感病毒作用,是连翘病毒清胶囊的主要活性成分^[14]。荔枝核有抑制乙型肝炎病毒表面抗原的作用^[2],这些苷类化合物是否为其活性成分有待进一步研究。

参考文献

[1] 中国药典委员会. 中华人民共和国药典(一部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-169.

[2] Chen Y B(陈衍斌), Wu K S(武可泗), Gu Y(顾宜), et al. Research progress in the chemical constituents and pharmacological effects of lychee seeds [J]. Chin J Inform TCM(中国中医药信息杂志), 2007, 14(5): 97-98.(in Chinese)

[3] Xu X Y, Xie H H, Hao J, et al. Flavonoid glycosides from the seeds of *Litchi chinensis* [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(4): 1205-1209.

[4] Xu X Y, Xie H H, Xu L X, et al. A novel cyclopropyl-containing fatty acid glucoside from the seeds of *Litchi chinensis* [J]. Fitoterapia, 2011, 82(3): 485-488.

[5] Wang L J, Lou G D, Ma Z J, et al. Chemical constituents with antioxidant activities from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) seeds [J]. Food Chem, 2011, 126(3): 1081-1087.

[6] Ren S, Xu D D, Pan Z, et al. Two flavanone compounds from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) seeds: One previously unreported, and appraisal of their α -glucosidase inhibitory activities [J]. Food Chem, 2011, 127(4): 1760-1763.

[7] Xu X Y, Xie H H, Hao J, et al. Eudesmane sesquiterpene glucosides from lychee seed and their cytotoxic activity [J]. Food Chem, 2010, 123(4): 1123-1126.

[8] Gottlieb H E, Kotlyar V, Nudelman A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities [J]. J Org Chem, 1997, 62(21): 7512-7515.

[9] Casabuono A C, Pomillo A B. Lignans and a stilbene from *Festuca argentina* [J]. Phytochemistry, 1994, 35(2): 479-483.

[10] Huo C H(霍长虹), Wang B(王邠), Liang H(梁鸿), et al. Study on chemical constituents of mangrove *Acanthus ilicifolius* [J]. China J Chin Mat Med(中国中药杂志), 2006, 31 (24): 2052-2054.(in Chinese)

[11] Kitajima J, Ishikawa T, Tanaka Y. Water-soluble constituents of fennel: I. Alkyl glycosides [J]. Chem Pharm Bull, 1998, 46 (10): 1643-1646.

[12] Tu M B(涂茂兵), Wei D Z(魏东芝). Catalytic synthesis and separation of ethyl-glucoside [J]. Chin J Process Eng(过程工程学报), 2001, 1(2): 162-166.(in Chinese)

[13] Jones A J, Grant D M, Winkley M W, et al. Carbon-13 magnetic resonance: XVII. Pyrimidine and purine nucleosides [J]. J Amer Chem Soc, 1970, 92(13): 4079-4087.

[14] Zhao W H(赵文华), Shi R B(石任兵), Liu B(刘斌), et al. Isolation and elucidation of antiviral substances from Lianqiao Bingduqing Capasule on influenza virus [J]. Chin J Patent Med (中成药), 2005, 27(4): 449-453.(in Chinese)