

茉莉花的化学成分*

刘海洋¹, 倪伟¹, 袁敏惠², 陈昌祥^{1**}

(1 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;

2 云南玉元茉莉花产业有限公司, 云南 元江 653300)

摘要: 从药用植物茉莉花 (*Jasminum sambac* (L.) Ait.) 花蕾中分离到9个化合物, 通过波谱分析与已知化合物数据对照, 分别鉴定为: 苜基-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙 (1), 苜基-O-β-D-木吡喃糖基(1→6)-β-D-葡萄糖吡喃糖甙 (2), tetraol (3), molihuaoside D (4), sambacoside A (5), sambacoside E (6), 芦丁 (rutin) (7), 山奈酚-3-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→2)[α-L-鼠李吡喃糖基(1→6)]-β-D-半乳吡喃糖甙 (8), 斛皮素-3-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→2)[α-L-鼠李吡喃糖基(1→6)]-β-D-半乳吡喃糖甙 (9)。

关键词: 茉莉花; 木樨科; 环烯醚萜甙; 黄酮甙; 苜基甙

中图分类号: Q 946 文献标识码: A 文章编号: 0253-2700(2004)06-0687-04

The Chemical Constituents of *Jasminum sambac* *

LIU Hai-Yang¹, NI Wei¹, YUAN Min-Hui², CHEN Chang-Xiang^{1**}

(1 State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany,

Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;

2 Yuyuan Jasmine Industrial Group, Yuanjiang 653300, China)

Abstract: Nine known compounds were isolated from the flowers of *Jasminum sambac* (L.) Ait. Their structures were respectively elucidated as benzyl-O-β-D-glucopyranoside (1), benzyl-O-β-D-xylopyranoxyl (1→6)-β-D-glucopyranoside (2), tetraol (3), molihuaosideD (4), sambacoside A (5), sambacoside E (6), rutin (7), kaempferol-3-O-(2, 6-di-O-α-L-rhamnopyranosyl)-β-D-galactopyranoside (8), and quercetin-3-O-(2, 6-di-O-α-L-rhamnopyranosyl)-β-D-galactopyranoside (9), by means of the spectrometric analysis.

Key words: *Jasminum sambac*; Oleacea; Benzyl glycosides; Flavonoid glycosides; Iridoidal glycosides

茉莉花 (*Jasminum sambac* (L.) Ait.) 是木樨科 (Oleaceae) 多年生常绿灌木, 多分布于热带, 亚热带和温带地区, 我国以江苏、浙江、福建、台湾、广东、四川、云南分布最为广泛。茉莉的根、叶、花均有药用价值。根有麻醉、止痛之功效, 可以用于治疗失眠、头痛、龋齿、跌打损伤; 叶用于治疗外感发热、腹胀腹泻; 花可用于治疗腹胀腹泻、结膜

* 基金项目: 云南省科技厅科研经费资助

** 通讯作者 Tel: 86-871-5223245. E-mail: cxchen@mail.kib.ac.cn

收稿日期: 2004-07-01, 2004-08-24 接受发表

作者简介: 刘海洋 (1971-) 男, 在读博士研究生, 主要从事天然药物化学研究。

炎、皮炎、疮毒等(江苏新医学院, 1995)。文献报道茉莉花的化学成分有挥发性成分及环烯醚萜苷(Zhang等, 1995; Tanahashi等, 1988)。本文报道从茉莉花花蕾乙醇提取物的乙酸乙酯和水溶液部位, 分离获得9个化合物, 根据波谱分析结果, 分别鉴定为: 苜基-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷1, 苜基-O- β -D-木吡喃糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖吡喃糖苷2, tetraol 3, molihuaoside D 4, sambacoside A 5, sambacoside E 6, 芦丁(rutin) 7, 山奈酚-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)[α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 6)]- β -D-半乳吡喃糖苷8, 斛皮素-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)[α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 6)]- β -D-半乳吡喃糖苷9。

1 实验部分

1.1 仪器、材料和样品

核磁共振谱用 Bruker AM-400 核磁共振波谱仪测定, TMS 为内标。MS 用英国 VG 公司 Auto Spec-3000 型测定。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂 200~300 目层析硅胶。TLC 所用硅胶为青岛海洋化工厂出品的薄层层析硅胶 GF₂₅₄ 和硅胶 G。树脂 Lewapool 为德国拜耳公司出品。聚酰胺为浙江省台州市路桥四青生化材料厂出品。显色剂用 5% 硫酸乙醇溶液。

茉莉花蕾采自云南省元江县玉元茉莉花有限公司。

1.2 提取与分离

干燥花蕾 800 g, 用 75% 乙醇冷浸 (3 \times 15 L), 然后用氯仿 (3 \times 3 L) 脱脂, 脱脂后剩余部分上 Lewapool 树脂, 分别用水和 80% 乙醇洗脱, 水洗脱部分用硅胶柱层析和反相柱层析得到化合物 1 (200 mg) 和 2 (560 mg); 乙醇洗脱部分用硅胶柱层析和反相柱层析以及聚酰胺柱层析得到化合物 3 (40 mg), 4 (48 mg), 5 (350 mg), 6 (16 mg), 7 (40 mg), 8 (53 mg), 9 (553 mg)。

表 1 化合物 1、2 的 ¹³C NMR 谱数据 (100 MHz, CD₃OD)

Table 1 The ¹³C NMR data for the compounds 1 and 2
(in CD₃OD, 100 MHz for δ c)

Aglycone	1	2	Sugar	1	2
1	138.95	139.02	Glc 1	103.17	103.31
2	129.96	129.23	2	75.02	75.03
3	129.24	129.26	3	77.96	77.91
4	128.65	128.68	4	71.56	71.50
5	129.24	129.26	5	77.88	77.02
6	129.96	129.23	6	62.71	69.81
CH ₂	71.69	71.90	Xyl 1		105.55
			2		74.85
			3		77.69
			4		71.14
			5		66.89

化合物 1, 白色片状晶体 (MeOH); 分子式: C₁₃H₁₈O₆; Negative FAB-MS *m/z* (%): 269 [M-H]⁻ (100), 107 [M-Glc-H]⁻ (10); ¹H NMR (CD₃OD): δ 4.35 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.86 (2H, s, H-7), 7.26 (1H, dd, J = 7.2, 8.3 Hz, H-4), 7.32 (2H, dd, J = 7.2, 8.3 Hz, H-3, H-5), 7.42 (2H, d, J = 7.2 Hz, H-4); ¹³C NMR 谱数据见表 1。以上数据与文献值一致 (Rosa 等, 1996)。

化合物 2, 白色细针晶 (MeOH); 分子式: C₁₈H₂₆O₁₀。Negative FAB-MS *m/z* (%): 401 [M-H]⁻ (100), 269 [M-Xyl-H]⁻ (4); ¹H NMR (CD₃OD): δ 4.34 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'),

4.36 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 4.83 (2H, s, H-7), 7.25 (1H, dd, J = 2.2, 7.3 Hz, H-4), 7.31 (2H, dd, J = 7.3, 7.6 Hz, H-3, H-5), 7.42 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-2, H-6); ¹³C NMR 数据见表 1。以上数据与文献值一致 (Guo 等, 1995)。

化合物 3, 白色粉末; 分子式: C₁₀H₂₀O₄; EI-MS *m/z* (%): 204 [M]⁺ (2), 187 (5), 180 (16), 125 (25), 107 (37), 91 (100); ¹H NMR (CD₃OD): δ 1.03 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-6); ¹³C NMR 数据见表 2。以上数据与文献值一致 (Zhang 等, 1995)。

化合物 4, 白色粉末; 分子式: C₄₄H₆₄O₂₄; Negative FAB-MS *m/z* (%): 975 [M-H]⁻ (100), 814 [M-

Glc-H]⁻ (80), 589 [M-C₁₇H₂₂O₁₀]⁻ (9); ¹H NMR (CD₃OD): δ 1.04 (3H, d, J=6.4 Hz, H-6''), 1.75 (6H, brd, J=6.9 Hz, H-10×2), 3.71 (6H, s, OMe×2), 4.81 (2H, d, J=7.8 Hz, H-1'×2), 5.93 (2H, brs, H-1×2), 6.11 (2H, brq, J=7.0 Hz, H-8×2), 7.53 (2H, s, H-3×2); ¹³C NMR 数据见表2。以上数据与文献值一致 (Zhang 等, 1995)。

化合物5, 白色粉末; 分子式: C₆₁H₈₆O₃₄; Negative FAB-MS *m/z* (%): 1361 [M-H]⁻ (22), 1199 [M-Glc-H]⁻ (26), 975 [M-C₁₇H₂₂O₁₀]⁻ (2); ¹H NMR (CD₃OD): δ 1.07 (3H, d, J=7.0 Hz, H-6''), 1.75 (9H, brd, J=6.9 Hz, H-10×3), 3.72 (9H, s, OMe×3), 4.82 (3H, d, J=7.8 Hz, H-1'×3), 5.94 (3H, brs, H-1×3), 6.10 (3H, brq, J=6.9 Hz, H-8×3), 7.54 (3H, s, H-3×3); ¹³C NMR 数据见表2。以上数据与文献值一致 (Tanahashi & Nagakura, 1988)。

化合物6, 白色粉末; 分子式: C₆₁H₈₆O₃₄; Negative FAB-MS *m/z* (%): 1361 [M-H]⁻ (22), 1200 [M-Glc] (20); ¹H NMR (CD₃OD): δ 1.04 (3H, d, J=6.2 Hz, H-6''), 1.68 (9H, brd, J=6.0 Hz, H-10×3), 3.71 (9H, s, OMe×3), 4.81 (3H, d, J=7.7 Hz, H-1'), 5.92 (3H, brs, H-1×3), 6.10 (3H, brs, H-8×3), 7.52 (3H, s, H-3×3); ¹³C NMR 谱数据见表2。以上数据与文献值一致 (Tanahashi & Nagakura, 1988)。

表2 化合物3、4、5、6的¹³C NMR谱数据 (100 MHz, CD₃OD)

Table 2 The ¹³C NMR data for the compounds 3-6 (in CD₃OD, 100 MHz for δc)

Tetraol	3	4	5	6	Iridoidal	4	5	6	Sugar	4	5	6
1''	40.06	46.50	44.12	46.41	1	95.09	95.18	95.16	1'	100.78	100.89	100.83
2''	51.82	49.35	49.52	49.52	3	15.16	155.16	155.14	2'	74.77	74.76	74.75
3''	38.11	38.92	39.95	39.38	4	109.41	103.39	109.40	3'	78.46	78.45	78.39
4''	37.51	36.82	34.74	36.90	5	31.93	31.89	31.38	4'	71.50	71.51	71.48
5''	79.56	79.54	83.18	79.34	6	41.29	41.30	41.35	5'	77.97	77.94	77.94
6''	18.66	18.40	18.98	18.32	7	173.27	173.23	173.22	6'	62.71	62.82	62.79
7''	65.99	68.35	68.11	68.12	8	124.85	124.85	124.92				
8''	48.32	44.87	44.47	41.71	9	130.69	130.77	130.77				
9''	62.78	62.44	62.44	65.51	10	13.76	13.79	13.82				
10''	62.19	64.36	64.36	64.13	11	168.65	168.62	168.61				
					OMe	51.98	52.00	52.04				

化合物7, 黄色粉末; 分子式: C₂₇H₃₀O₁₆; Negative FAB-MS (negative) *m/z* (%): 609 [M-H]⁻ (100), 463 [M-Rha-H]⁻ (42); ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 4.41 (1H, brs, Rha H-1), 5.31 (1H, d, J=7.5 Hz, Glc H-1), 6.19 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.39 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 6.81 (1H, d, J=9.0 Hz, H-5'), 7.52 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, J=2.0, 8.3 Hz, H-6'); ¹³C NMR 谱数据见表3。以上数据与文献值一致 (Zhou & Yang, 2000)。

化合物8, 黄色块状结晶; 分子式: C₃₃H₄₀O₁₉; Negative FAB-MS *m/z* (%): 739 [M-H]⁻ (100); ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 0.77 (3H, d, J=6.2 Hz, Rha H-6), 1.04 (3H, d, J=6.2 Hz, Rha H-6), 4.35 (1H, brs, Rha H-1), 5.04 (1H, brs, Rha H-1), 5.54 (1H, d, J=7.7 Hz, Gal H-1), 6.18 (1H, d, J=1.9 Hz, H-8), 6.40 (1H, d, J=1.9 Hz, H-6), 6.84 (2H, d, J=8.8 Hz, H-3', H-5'), 8.03 (2H, d, J=8.8 Hz, H-2', H-6'); ¹³C NMR 谱数据见表3。以上数据与文献值一致 (Yasukawa & Takido, 1987)。

化合物9, 黄色块状结晶; 分子式: C₃₃H₄₀O₂₀; Negative FAB-MS *m/z* (%): 755 [M-H]⁻ (100); ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 0.79 (3H, d, J=6.2 Hz, Rha H-6), 1.04 (3H, d, J=6.2 Hz, Rha H-6), 4.37 (1H, brs, Rha H-1), 5.04 (1H, brs, Rha H-1), 5.54 (1H, d, J=7.7 Hz, Gal H-1), 6.18 (1H, d, J=1.9 Hz, H-6), 6.38 (1H, d, J=1.9 Hz, H-8), 6.80 (1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 7.47 (H, d, J=2.1 Hz, H-2'), 7.67 (1H, dd, J=2.1, 8.5 Hz, H-6'); ¹³C NMR 谱数据见表3。以上数据与文献值

一致 (Yasukawa 等, 1989)。

表 3 化合物 7、8、9 的¹³C NMR 谱数据 (100 MHz, DMSO-*d*₆)

Table 3 The ¹³C NMR data for the compounds 7-9 (in DMSO-*d*₆, 100 MHz for δc)

Aglycone	7	8	9	Sugar	7	8	9		
2	156.62	156.37	156.27	Glc 1	101.93				
3	133.51	132.66	132.88	2	74.08				
4	177.43	177.28	177.26	3	75.91				
5	161.22	161.24	161.27	4	70.01				
6	98.70	98.72	98.68	5	76.59				
7	164.14	164.18	164.08	6	68.06				
8	93.56	93.69	93.51	Gal 1		98.97	99.02		
9	156.44	156.37	156.27	2		76.75	74.85		
10	103.92	103.92	103.94	3		74.85	73.92		
1'	121.08	120.91	122.06	4		68.54	68.59		
2'	115.21	130.80	115.19	5		73.81	73.35		
3'	144.82	115.07	144.86	6		65.16	65.00		
4'	148.50	159.86	148.39	Rha 1	100.01	100.59	100.08	100.55	100.03
5'	116.02	115.07	115.74	2	70.44	70.67	70.67	70.71	70.71
6'	121.93	130.80	121.16	3	70.63	70.60	70.41	70.45	70.62
				4	71.94	71.89	71.89	71.93	71.93
				5	68.28	68.27	68.17	68.29	68.18
				6	17.73	17.25	17.90	17.27	17.29

致谢 波谱数据由中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室仪器组测定。

[参 考 文 献]

- 江苏新医学院, 1995. 中药大词典 (上册) [M]. 上海: 上海科技出版社, 1279—1280
- Guo WF, Hosoi R, Sakata K, *et al*, 1994. (S)-Linalyl, 2-phenylethyl and benzyl disaccharide glycosides isolated as aroma precursors from oolong tea leaves, [J]. *Biosci Biotech Biochem*, **58** (4): 1532—1534
- Rosa SDe, Giulio ADe, Tommonaro G, 1996. Aliphatic and aromatic glycosides from the cell cultures of *Lycopersicon esculentum* [J]. *Phytochemistry*, **42** (4): 1031—1034
- Tanahashi T, Nagakura N, 1988. Sambacosides A, E, and F, novel tetrameric iridoid glycosides [J]. *Tetrahedron Lett*, **29** (15): 1793—1796
- Yasukawa K, Takido M, 1987. A flavonal glycoside from *Lysimachia mauritiana* [J]. *Phytochemistry*, **26** (4): 1224—1226
- Yasukawa K, Sekine H, Takido M, 1989. Two flavonal glycosides from *Lysimachia fortunei* [J]. *Phytochemistry*, **28** (8): 2215—2216
- Zhang YJ, Liu YQ, Pu XY, *et al*, 1995. Iridoidal glycosides from *Jasminum sambac* [J]. *Phytochemistry*, **38** (4): 899—903
- Zhou ZH (周志宏), Yang CR (杨崇仁), 2000. Chemical constituents of crude green tea, the material of Pu-er tea in Yunnan [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), **22** (3): 343—350