

黄栀子花中的色素*

梁惠玲 郑惠兰 陈泗英

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明650204)

PIGMENT FROM THE FLOWER OF GARDENIA SOOTEPENSIS

LIANG Hui-Ling, ZHENG Hui-Lan, CHEN Si-Ying

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

关键词 黄栀子; 藏红花酸; 黄酮

Key words *Gardenia sootepensis*; Crocetin; Flavones

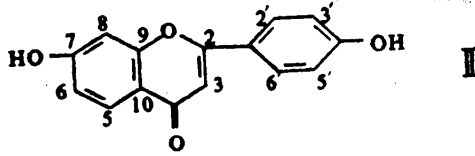
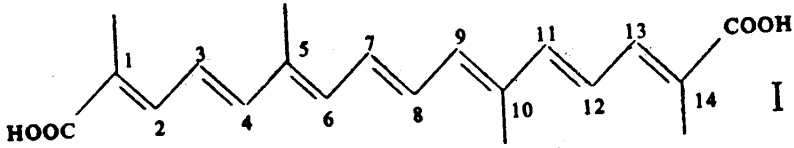
黄栀子 (*Gardenia sootepensis* Hutch) 系茜草科栀子属常绿灌木, 其果实含黄色色素。主产于湖南、江西、浙江等地的黄栀子的果实常用于食品染色〔1〕。生长于云南省西双版纳的黄栀子, 其花呈亮黄色, 民间常将其花水煮后于各种食品上着色。据报道〔1〕, 栀子黄色素主要含藏红花素和藏红花酸, 两种物质对碱、热稳定, 无毒, 着色力强。此次我们从黄栀子的花中分到主要有色成分——藏红花酸 (I, 产率0.02%) 和 7, 4'-二羟基黄酮 (II), 同时还分到 β -谷甾醇、棕榈酸、廿一烷烃、廿五烷醇、廿七烷醇、廿九烷烃、三十烷烃。

本实验样品由我所西双版纳热带植物园提供。薄层层析用硅胶G硬板及GF₂₅₄荧光板, 展开剂: 石油醚-乙酸乙酯, 石油醚-乙酸乙酯-甲醇, 氯仿-甲醇。紫外光谱用UV-210型紫外仪测定, ¹H和¹³C NMR用Bruker AM-400脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪测定, CDCl₃和C₆D₅N为溶剂, TMS作内标; 质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定, 采用20eV的电子轰击电离源。

提取分离 黄栀子干花1kg用95%乙醇浸泡、渗滤, 乙醇粗提液经回收溶剂、浓缩后得浸膏200g。经多次硅胶柱层析及制备薄层层析, 分别得到化合物I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX。

化合物I, 砖红色粉末, C₂₀H₂₄O₄; MW 328。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 422。MS m/z: 328(M⁺, 18), 43(100)。¹H NMR δ (C₆D₅N): 2.00(6H, s, 5, 10-CH₃), 2.25(6H, s, 1, 14-CH₃), 6.53(2H, d, J = 9Hz, 6, 9-H), 6.89(2H, t, J = 9Hz, 7, 8-H), 6.90(2H, t, J = 9Hz, 3, 12-H), 7.82(2H, d, J = 9Hz, 2, 13-H)。¹³C NMR δ (C₆D₅N): 12.8 (q, 1, 14-CH₃), 13.4(q, 5, 10-CH₃), 124.8(d, 3, 12-C), 128.8 (s, 1, 14-C), 131.9(d, 6, 7, 8, 9-C), 137.2(s, 5, 10-C), 138.6(d, 4, 11

-C), 143.4(d, 2, 13-C), 170.8(s, 1, 14-COOH)。化合物 I 推定为藏红花酸, 其紫外光谱和质谱数据与文献〔1〕报告一致, 进一步证明了其结构。



化合物 I, 淡黄色粉末, $C_{15}H_{10}O_4$, MW 254。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 228。MS m/z : 254 (M^+ , 80), 136(100), 121(80), 108(25), 93(34)。 1H NMR δ ($CDCl_3$): 6.31(1H, s, 3-H), 6.50(2H, d, $J = 9$ Hz, 3', 5'-H), 6.91(1H, d, $J = 4$ Hz, 8-H), 7.46(1H, dd, $J_1 = 9$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, 6-H), 8.06(2H, d, $J = 9$ Hz, 2', 6'-H), 8.12(1H, d, $J = 9$ Hz, 5-H)。 ^{13}C NMR δ ($CDCl_3$): 110.4(d, 3', 5'-C), 125.3(s, 1'-C), 128.3(d, 3-C), 129.6(d, 8-C), 129.9(d, 6-C), 130.5(d, 2', 6'-C), 132.2(s, 10-C), 132.8(d, 5-C), 133.3(s, 2-C), 139.1(s, 9-C), 152.4(s, 4'-C), 155.5(s, 7-C), 195.4(s, 4-C), 以上均与文献〔2〕一致, 故确定化合物 I 为 7, 4'-二羟基黄酮。

化合物 II, 分子量 414, mp 140—142°C, 与 β -谷甾醇 Rf 值一致, 质谱主要碎片峰与文献〔3〕报道的值一致, 故证明其为 β -谷甾醇。

化合物 IV, MW 256, 白色针状结晶, mp 62—64°C, 质谱裂解规律与文献〔4〕一致, 其与棕榈酸 Rf 值一致, 从而确定其为棕榈酸。

化合物 V, 白色粉末, 分子量 296, 质谱主要碎片峰与文献〔5〕一致, 故确定其为廿一烷烃。

化合物 VI, 白色粉末, 分子量 368, 质谱主要碎片峰同廿五烷醇的文献值〔5〕吻合。

化合物 VII, 白色粉末, MW 396, 质谱裂解规律同廿七烷醇的文献值〔5〕吻合。

化合物 VIII 和化合物 IX, 白色粉末, 分子量分别为 408 和 422, 质谱主要碎片峰与文献〔5〕一致, 故证明其分别为廿九烷烃和三十烷烃。

此外, 通过与藏红花素标准品的薄层层析 Rf 值对照, 证明黄栀子花中存在少量藏红花素。

致谢 结构鉴定所用各种光谱数据由本室仪器组提供。

参 考 文 献

- 1 柳素娟, 魏宿俊, 盛甦, 中国野生植物 1988; (1—2): 9
- 2 Bickoff E M, Livingston A L, Watt S C. *Phytochemistry* 1965; 4: 523
- 3 Grasselli J G, Ritchey W M. Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds. 2nd Edition, Vol. II, CRC Press, 1975: 393
- 4 The Mass Spectrometry Data Centre. Eight Peak Index of Mass Spectra. vol. I, part 2, The Mass Spectrometry Data Centre—The Royal Society of Chemistry, 1983: 713
- 5 The Mass Spectrometry Data Centre. Eight Peak Index of Mass Spectra. Vol. I, part 2, The Mass Spectrometry Data Centre—The Royal Society of Chemistry, 1983: 2183, 2382, 2437, 2459, 2482