

八角茴香油精馏釜底残液中 1 个新的苯甲醛类化合物

林葵¹, 谢集照^{2,3*}, 张思敏¹, 徐慧¹, 黄岛平¹, 韦英亮¹

1. 广西壮族自治区分析测试研究中心, 广西 南宁 530022

2. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004

3. 广西医科大学药学院, 广西 南宁 530021

摘要: 目的 研究八角茴香油精馏釜底残液的化学成分。方法 运用多种色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从八角茴香油精馏釜底残液中得到 2 个化合物, 分别鉴定为 (*E*)-1,4-二(4-甲氧基苯基)-3-丁烯-2-酮 (**1**) 和 4-羟基-3-(3-甲基-3-丁烯-2-基)苯甲醛 (**2**)。结论 化合物 **1** 的核磁数据为首次报道, 化合物 **2** 为新化合物。

关键词: 八角茴香; 精馏; 残液; (*E*)-1,4-二(4-甲氧基苯基)-3-丁烯-2-酮; 3-(3-甲基-3-丁烯-2-基)-4-羟基苯甲醛

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)10-1423-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.10.003

A new benzaldehyde from residue left over rectification of star anise oil

LIN Kui¹, XIE Ji-zhao^{2,3}, ZHANG Si-min¹, XU Hui¹, HUANG Dao-ping¹, WEI Ying-liang¹

1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Center for Analysis and Test Research, Nanning 530022, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

3. School of Pharmacy, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the residue left over the rectification of star anise oil (essential oil from *Anisi Stellati Fructus*). **Methods** Two compounds were isolated from the residue left over the rectification of star anise oil by various chromatographic techniques, such as silica gel, and Sephadex LH-20 column chromatography. **Results** Their structures were elucidated on the basis of chemical and spectral data. A new compound was identified to be 4-hydroxy-3-(3-methylbut-3-en-2-yl) benzaldehyde (**2**), along with a known compound (*E*)-1,4-bis (4-methoxyphenyl) but-3-en-2-one (**1**). **Conclusion** NMR data of compound **1** are first reported and compound **2** is new one.

Key words: star anise oil; rectification; residue; (*E*)-1,4-bis (4-methoxyphenyl) but-3-en-2-one; 4-hydroxy-3-(3-methylbut-3-en-2-yl) benzaldehyde

八角茴香是木兰科八角属植物八角茴香 *Illicium verum* Hook. f. 的干燥成熟果实, 又名八角、大茴香, 是中国菜和东南亚地区烹饪的常用天然香料, 属“药食同源”品种, 味辛、性温。药用有温阳散寒、理气止痛之功效, 用于寒疝腹痛、肾虚腰痛、胃寒呕吐、脘腹冷痛^[1]。广西是我国主要的八角种植省份, 种植面积与产量分别占全国的 85% 和 90%^[2]。目前市场上对于八角茴香的加工利用, 主要是从八角茴香中分离提取挥发油——八角茴香油和莽草酸^[3-5]。八角茴香油有抗菌、抗病毒等药理活性^[6]。目前主流的工艺技术^[2]是将八角粉碎, 用水

蒸气蒸馏提取八角茴香油, 油水分离后, 再将八角茴香油导入精馏釜单离后得到茴脑, 精馏釜底残液一般作为废弃物丢掉。广西年产八角茴香油约 3 000 t^[2], 产生釜底残液约 300 t, 釜底残液的利用没有得到重视及开展相关的应用研究, 造成资源浪费。在对八角茴香油精馏釜底残液的研究中, 用硅胶柱、凝胶柱、薄层制备色谱法对其化学成分进行分离纯化, 应用有机波谱学方法鉴定了 2 个化合物, 分别为 (*E*)-1,4-二(4-甲氧基苯基)-3-丁烯-2-酮 [(*E*)-1,4-bis (4-methoxyphenyl) but-3-en-2-one, **1**]、4-羟基-3-(3-甲基-3-丁烯-2-基)苯甲醛 [4-hydroxy-3-(3-

收稿日期: 2015-01-31

基金项目: 广西分析测试研究中心 2013 年公益性科研院所基本业务费项目 (2013ACZ08)

作者简介: 林葵 (1966—), 女, 本科, 高级工程师, 主要从事食品、农产品营养成分检测研究。Tel: (0771)5307329 E-mail: 416936911@qq.com

*通信作者 谢集照 Tel: (0771)5358272 E-mail: lion96@163.com

methylbut-3-en-2-yl) benzaldehyde, **2**], 结构见图 1。其中化合物 **1** 核磁数据为首次报道, 化合物 **2** 为未见文献报道的新化合物。

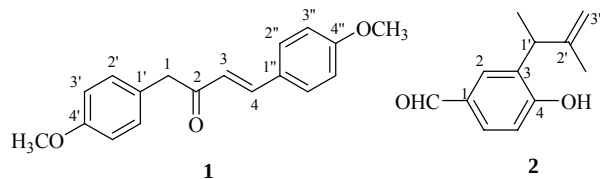


图 1 化合物 **1** 和 **2** 的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1** and **2**

1 仪器与材料

Waters 2695 高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Bruker Avance III-600 MHz 核磁共振波谱仪 (德国布鲁克公司); Thermo TSQ Quantum Access MAX 三重四级杆质谱仪、Thermo Nicolet FT-IR 光谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司); Shimadzu UV-2100 紫外光谱仪 (日本岛津公司); Dengxia Xevo-G2QTOF 质谱仪 (美国 Waters 公司); DF-101B 型恒温磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限公司); 色谱用薄层色谱硅胶 G 板、柱色谱硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品; 葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20) 为美国 Pharmacia 公司产品; 所用试剂均为分析纯。

八角茴香油精馏釜底残液, 由广西万山香料有限公司提供。

2 提取与分离

取八角茴香油精馏釜底残液 100 g, 加入 300 mL 醋酸乙酯, 室温下搅拌 2 h, 滤去不溶物。滤液用硅胶柱色谱分离, 依次用环己烷-醋酸乙酯 (1:0、50:1、10:1、5:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 10 个流分 (A~J)。流分 G (5.1 g) 经硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮 (10:1) 洗脱, 得 3 个流分 (G1~G3)。G2 (2.5 g) 用 Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得 4 个流分 (G2-1~G2-4)。其中, G2-2 有结晶析出, 用醋酸乙酯反复重结晶, 得到化合物 **1** (12.3 mg)。G2-3 再次经葡聚糖凝胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 流分经 ODS 柱除杂, 得化合物 **2** (10.8 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色棱状结晶 (氯仿), 在紫外 365 nm 下有吸收, 由 ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 305 $[M+Na]^+$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据, 推测分子式为 $C_{18}H_{18}O_3$, 不饱和度为 10。 1H -NMR (600

MHz, $CDCl_3$) 中 δ 3.79 (3H, s), 3.83 (3H, s) 提示结构中含有 2 个 $-OCH_3$ 取代基团, δ 3.85 (2H, s) 推断结构中含有 1 个 CH_2 取代基团。 δ 6.65 (1H, d, $J = 16.2$ Hz) 和 δ 7.58 (1H, d, $J = 16.2$ Hz) 说明存在反式双键结构片段。 δ 6.88 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.89 (2H, d, $J = 8.7$ Hz) 结合 δ 7.47 (2H, d, $J = 8.7$ Hz), 7.18 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) 推测该化合物存在 2 个由对位取代苯形成的 AA'BB' 耦合系统。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 中 δ 47.6 结合氢谱推测为 $-CH_2-$ 的碳信号峰。 δ 55.4, 55.5 为 2 个 $-OCH_3$ 的碳信号峰。 δ 114.3 ($\times 2$), 114.5 ($\times 2$), 126.8, 127.2, 130.2 ($\times 2$), 130.6 ($\times 2$), 158.7, 161.7 等 12 个 sp^2 杂化的碳信号峰提示结构中含有 2 个苯环结构片段。 δ 197.8 推测为羰基碳信号。

HSQC 谱显示碳谱上 δ 123.1, 143.2 分别对应 δ 6.65 (1H, d, $J = 16.2$ Hz), 7.58 (1H, d, $J = 16.2$ Hz) 的质子信号, 说明二者均为 sp^2 杂化的 CH; δ 114.3, 114.5, 130.2, 130.6 分别对应 2 组化学等同质子信号, 每组质子信号根据峰面积积分确定为 2 个质子, 说明该化合物存在 2 个对取代苯环结构。HMBC 谱 (图 2) 中, δ 7.58 的质子信号与 δ 197.8, 130.2, 123.1 的碳信号远程相关, δ 6.65 的质子信号与 δ 197.8, 127.2 的碳信号远程相关, 推测出双键连在苯环和羰基中间; δ 7.47 的质子信号与 δ 161.7, 143.2, 130.2, 114.3 的碳信号远程相关, δ 6.89 的质子信号与 δ 161.7, 127.2 的碳信号远程相关, 推测出甲氧基连在苯环的 4 位; δ 7.18 的质子信号与 δ 158.7, 130.6, 114.5, 47.6 的碳信号远程相关, δ 6.88 的质子信号与 δ 158.7, 126.8 的碳信号远程相关, 由此推测另一个苯环的甲氧基也是连在苯环的 4 位; δ 3.85 的质子信号与 δ 197.8, 130.2, 123.1 的碳信号远程相关。综合以上数据, 鉴定化合物 **1** 为 (*E*)-1,4-二 (4-甲氧基苯基)-3-丁烯-2-酮。经 Scifinder 检索, Hagedorn 等^[7]曾在 1957 年报道过此化合物的结构, 但未见核磁数据的文献报道, 本实验首次报道该化合物核磁数据。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.58 (1H, d, $J = 16.2$ Hz,

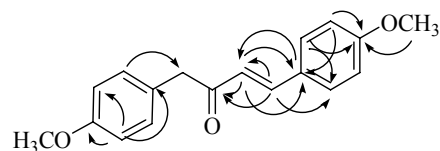


图 2 化合物 **1** 主要的 HMBC (↘) 相关

Fig. 2 Key HMBC (↘) correlations of compound **1**

H-4), 7.47 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'', 6''), 7.18 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3'', 5''), 6.88 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.65 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-3), 3.85 (2H, s, H-1), 3.83 (3H, s, 4''-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 47.6 (C-1), 197.8 (C-2), 123.1 (C-3), 143.2 (C-4), 126.8 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 114.5 (C-3', 5'), 158.7 (C-4'), 55.4 (4'-OCH₃), 127.2 (C-1''), 130.2 (C-2'', 6''), 114.3 (C-3'', 5''), 161.7 (C-4''), 55.5 (4''-OCH₃)。

化合物 2: 白色针状结晶(乙醇)。IR (KBr) cm⁻¹: 3 265 (br), 3 087, 2 968, 2 930, 2 747, 1 668, 1 589, 1 376, 1 245, 823。HR-ESI-MS 显示分子离子峰 m/z 189.091 4 [M-H]⁻ (C₁₂H₁₃O₂⁻ 计算值 189.092 1), 推测相对分子质量为 190, 结合核磁数据, 推测分子式为 C₁₂H₁₄O₂, 不饱和度为 6。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 9.86 (1H, s, 1-CHO), 7.72 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.68 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, H-6), 6.93 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 5.13 (1H, brs, H-3'), 5.08 (1H, brs, H-3''), 3.66 (1H, q, $J = 14.1, 7.0$ Hz, H-1'), 1.66 (3H, s, 2'-CH₃), 1.46 (3H, d, $J = 8.2$ Hz, 1'-CH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 130.4 (C-1), 130.6 (C-2), 130.1 (C-3), 160.6 (C-4), 116.9 (C-5), 131.0 (C-6), 42.0 (C-1'), 149.1 (C-2'), 112.4 (C-3'), 18.4 (1'-CH₃), 21.1 (2'-CH₃), 191.4 (1-CHO)。

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) 给出 1 组 ABX 耦合的芳香质子信号 δ 7.72 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 7.68 (1H, dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz), 6.93 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 提示该化合物含有 1,3,4-三取代的苯环; 低场区给出 1 个醛基质子信号 δ 9.86 (1H, s); δ 5.13 (1H, brs), 5.08 (1H, brs) 为 2 个烯烃质子信号; 高场区给出 2 个甲基质子信号 δ 1.66 (3H, s) 与 1.46 (3H, d, $J = 8.2$ Hz)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) 给出 12 个碳信号, 其中包括 1 个羰基碳信号 (δ 191.4)、8 个 sp² 杂化碳的信号 (δ 160.6, 149.1, 131.0, 130.6, 130.4, 116.9, 112.4)、1 个 sp³ 杂化碳的信号 (δ 42.0) 和 2 个甲基碳信号 (δ 21.1, 18.4)。

通过 HSQC 把直接相连的碳氢信号归属。HMBC 谱中 (图 3), δ 9.86 的质子信号与 δ 131.0, 130.6 的碳信号远程相关, 推测出醛羰基连在苯环上; δ 7.68 的质子信号与 δ 160.6 的碳信号远程相关,

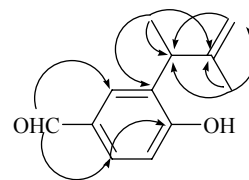


图 3 化合物 2 主要的 HMBC 相关

Fig. 3 Key HMBC correlations of compound 2

由此推测-OH 连在苯环的 4 位, δ 1.66 的质子信号与 δ 149.1, 112.4, 42.0 的碳信号远程相关, δ 1.46 的质子信号与 δ 149.1, 130.1, 42.0 的碳信号远程相关。推测出 2 个甲基的连接位置。综合核磁数据信息, 鉴定化合物 2 为 3-(3-甲基-3-丁烯-2-基)-4-羟基苯甲醛。经 Scifinder 检索, 该化合物为未见文献报道的新化合物。

4 讨论

本实验对八角茴香油精馏釜底残液进行化学成分的分离纯化, 得到 1 个新化合物。推测此化合物应当来源于原植物八角茴香。原因是: 首先, 广西年产八角茴香油约 3 000 t, 产生釜底残液约 300 t, 以药典标准八角茴香油 4% 的量^[1]为平均值计算, 使用八角茴香原料 75 000 t。本实验取釜底残液 100 g, 相当于富集了八角茴香原料 25 kg, 有可能分离得到某些量很低的化合物。其次, 八角茴香的水蒸馏、精馏和残液的提取分离并未使用化合物 2, 受原料、溶剂、反应条件所限, 化合物 2 也不可能在这些实验中合成出来。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部, 2010.
- [2] 钟昌勇, 周宗明, 刘虹. 广西大茴香油的生产、加工和贸易现状 [J]. 广西林业科学, 2007, 36(3): 173-176.
- [3] 熊燕子, 龚正礼. 八角茴香的研究进展 [J]. 中国调味品, 2008, 33(9): 28-30.
- [4] 连锦花, 孙果宋. 八角的研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2010, 39(3): 31-33.
- [5] George C K. Star anise [J]. *Woodhead Pub Ser Food Sci Technol Nutr*, 2012, 228: 487-503.
- [6] 黄丽贞, 谢滢, 姜露, 等. 八角茴香化学与药理研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2015, 17(2): 83-85.
- [7] Hagedorn I, Tönjes H. Clarifying the constitution of xanthocillin-a new antibiotic [J]. *Die Pharmazie*, 1957, 12: 567-580.