

β -二氢大马酮的合成和加香作用研究*

宗永立 祁秀香 罗丽娜

郑州烟草研究院 郑州 450000

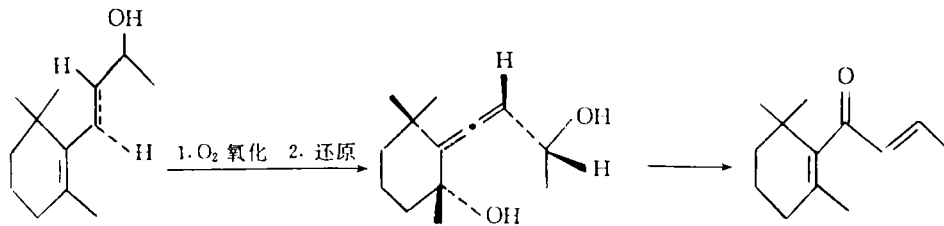
摘 要

以 β -紫罗兰酮为原料,经成脞、环化、还原脱氢,生成 β -二氢大马酮。研制成功一种新的还原脱氢方法。对 β -二氢大马酮在卷烟中的加香作用进行了初步研究。

关键词: β -二氢大马酮 合成 卷烟加香

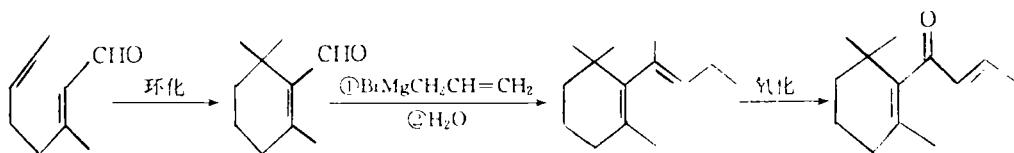
β -二氢大马酮是一种重要香料,有近似玫瑰的强烈芳香,具有诱人的异国情调和魅力,使人陶醉;它的阈值很低,有良好的扩散性能。 β -二氢大马酮是烟草中重要的致香物质,在烤烟烟叶和白肋烟叶中都发现有它的存在。

烟叶中含有类胡萝卜素,胡萝卜素的氧化降解可以是以单线态氧为氧化剂,也可以是以三线态氧为氧化剂,单线态氧和三线态氧与胡萝卜素作用均可得到 β -紫罗兰酮,但两者的副产物是不同的,前者为醛,后者为醇。 β -紫罗兰酮,首先是光化氧化,然后还原生成蚱蜢醇,在酸性条件下脱水,蚱蜢醇就转变为 β -二氢大马酮。

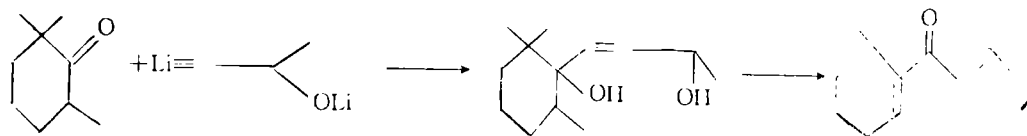


文献报道的合成方法主要有以下几种:

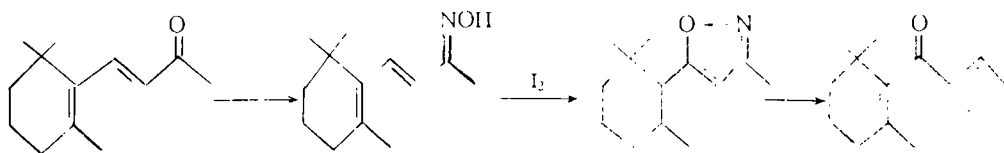
以柠檬醛为起始原料的方法,化学反应式如下:



以三甲基环己酮为起始原料的方法,化学反应式如下:



以 β -紫罗兰酮为起始原料的方法, 化学反应式如下:



我们在广泛查阅资料基础上, 选择以 β -紫罗兰酮为原料, 经成肟、环化、还原脱氨, 生成 β -二氢大马酮。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

β -紫罗兰酮、盐酸羟胺、乙酸钠、乙醇、石油醚、碳酸氢钠、四氢呋喃、碘、碘化钾、氯仿、亚硫酸氢钠、无水硫酸钠、钠、氯化铵。

以上试剂均为化学纯。

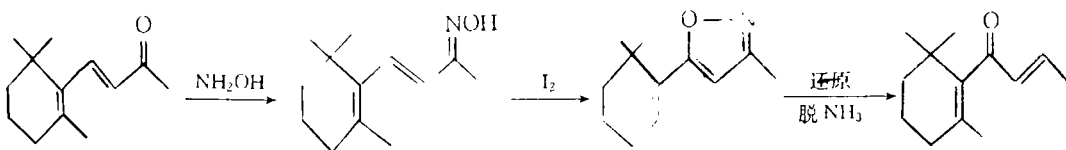
1.2 仪器

电动搅拌、三口烧瓶、加热套、减压蒸馏装置、气相色谱、平衡器。

2 实验

2.1 β -二氢大马酮的合成

以 β -紫罗兰酮为原料, 经成肟、环化、还原脱氨, 生成 β -二氢大马酮。



整个路线可分为三部分: β -紫罗兰酮肟的合成、 β -紫罗兰酮异噁唑衍生物的合成和 β -二氢大马酮的合成。

2.1.1 β -紫罗兰酮肟的合成 盐酸羟胺 38.5g (0.554mol)、乙酸钠 62.5g (0.726mol)、水 100ml 加入 500ml 三口瓶中, 搅拌加入 β -紫罗兰酮 100g (0.521mol) 和乙醇 250ml。搅拌 0.5h 后, 用水浴加热, 蒸去乙醇, 每次用石油醚 100ml 萃取, 萃取二次, 合并萃取液, 用 10% 碳酸氢钠 100ml 洗涤, 蒸去石油醚得 β -紫罗兰酮肟 102g, 收率 94.6%。

2.1.2 β -紫罗兰酮异噁唑衍生物的合成 碳酸氢钠 109g (1.3mol)、水 500ml、四氢呋喃 300ml、 β -紫罗兰酮肟 68g (0.33mol) 加入 1000ml 三口烧瓶中, 搅拌下加入碘 87.2g (0.68mol)、碘化钾 188g (1.3mol)。加热加流 5h, 蒸去四氢呋喃, 每次用氯仿 150ml 萃取, 萃取 3 次, 合并萃取液, 用饱和亚硫酸氢钠 50ml 洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 蒸去氯仿后, 减压蒸馏, 收集 80~85°C/66.661Pa 馏分, 得产品 55g, 收率 80.8%。

红外光谱与文献一致。

2.1.3 β -二氢大马酮的合成 将 β -紫罗兰酮异噁唑衍生物 20g (0.096mol)、钠 10.7g

(0.48mol)和环己烷 400ml,加入 1000ml 三口烧瓶中,待钠基本反应完后,加无水乙醇 50ml,在钠全部反应完后,加氯化铵 32g 和水 160ml,搅拌,静置分层,将有机层加入蒸馏瓶中,先蒸去溶剂,减压蒸馏收集 60~75℃/66.661Pa 馏分 14.8g,经气相色谱分析含 β -二氢大马酮 52%,收率 38.5%。粗产品经减压精馏,收集 54~55℃/13.3322Pa 馏分,含 β -二氢大马酮 91%。

红外光谱:主吸收峰在 1674 cm^{-1} 、1615 cm^{-1} 处,与文献报道的 1675 cm^{-1} 、1614 cm^{-1} 一致。

2.2 β -二氢大马酮在卷烟中的加香作用

2.2.1 β -二氢大马酮在单料烤烟的加香作用 将 β -二氢大马酮用乙醇稀释到 1%,以 0.2%的量加到河南中三和贵州中三烤烟烟丝中,卷成卷烟与空白卷烟一起放入相对湿度为 60%的平衡器上,平衡一周,经郑州烟草研究院评吸委员会评吸结论如下:

河南中三:与空白相比加香卷烟的清甜香增加,烟香飘逸优雅,刺激、余味变化不大。

贵州中三:与空白相比加香卷烟的清甜香增加,杂气减轻,口感有所改善,烟气浓度稍有增加。

2.2.2 β -二氢大马酮在混和型卷烟中的加香作用 将 β -二氢大马酮用乙醇稀释到 1%,以 0.2%的量加到未加香的“852”混合型卷烟中,与空白卷烟一起放入相对湿度为 60%的平衡器中,平衡一周,进行评吸,经郑州烟草研究院评吸委员会评吸结论如下:

与未加香的“852”卷烟相比,加香卷烟杂气减少,烟气增浓,香气有所增加,余味尚舒适。

2.2.3 β -二氢大马酮在烟用香精中的作用 将 1% β -二氢大马酮加入下面的烟用香精配方中:

氧化异佛尔酮	0.50	枣精	5.00
乙基麦芽酚	0.10	甜橙油	0.20
氧化芳樟醇	0.15	小茴香油	0.10
丙酸乙酯	0.15	琥珀香基	0.40
香叶基丙酮	0.20	丙二醇	10.00
秘鲁浸膏	0.20	乙醇	60.00

用试香纸评辨香气,该香精具有甜醇优雅的香气,类似陈化烟香,与未加 β -二氢大马酮的相比,甜香增加,整个香精变得圆润协调。将该香精 0.2%加入河南某甲级卷烟(未加香)中,可增加烟香的清甜香韵,掩盖杂气,刺激和余味均有所改善。

3 结果与讨论

以 β -紫罗兰酮为原料,经成脞、环化、还原脱氨,生成 β -二氢大马酮。总收率 29%。其中,关键反应为还原脱氨,文献采用钠-液氨还原,条件苛刻,污染严重,反应周期长达 35h,我们研制成功一种新的还原脱氨方法,反应周期 6h,条件相对温和,成本有较大的降低。

β -二氢大马酮具有近似玫瑰的强烈芳香,并带有水果香韵,是烟草中重要致香物质,在烤烟中加入 β -二氢大马酮可增加清甜烟香,掩盖土杂气,在混合型卷烟中加入可增加

烟香、烟气浓度,减少杂气。 β -二氢大马酮用于烟用香精调配,可增加甜醇,并使整个香精圆和协调,在卷烟加香中可起到良好的作用。

参考文献

- 1 Ferdinand. Tetrahedron 1986,42:3245
- 2 Schulte K H. Helvetica Chimica Acta 1973,Vol. 56:310
- 3 Ohloff G. Helvetica Chimica Acta. 1970,Vol.53:531
- 4 Baumann. Ger offen 1979 2,804.597.
- 5 Isoe et al. Helvetica Chimica Acta 1973,Vol. 56:1514

The study on Synthesis of β -Damascone and Its Effects on Tobacco Flavor

Zong Yongli Qi Xiuxiang Luo Lina
Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC

Abstract

β -damascone was obtained as the end product of the reaction sequence: β -ionone $\rightarrow$ β -ionone isoxazole $\rightarrow$ β -damascone. A new reduction method was developed. The effects of β -damascone on cigarette flavor were tentatively studied.

Key Words: β -Damascone Synthesis Tobacco flavor