

酰基吡咯的合成和加香作用的研究^{*}

钱发成 周富臣 李国栋 董顺德

郑州烟草研究院 郑州 450000

安阳卷烟厂

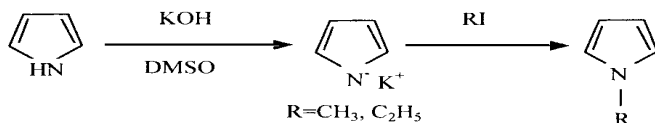
摘 要

参考 Robert 和 Ermiti 的方法合成了 5 种酰基吡咯: 2-乙酰基吡咯, N-甲基-2-乙酰基吡咯, N-乙基-2-乙酰基吡咯, 2-甲酰基吡咯和 N-甲基-2-甲酰基吡咯, 红外光谱和质谱分析数据证实了目标化合物的结构。将以上 5 种吡咯衍生物加入卷烟中, 能较好地增加烟草香味, 改善卷烟的吸食品质。

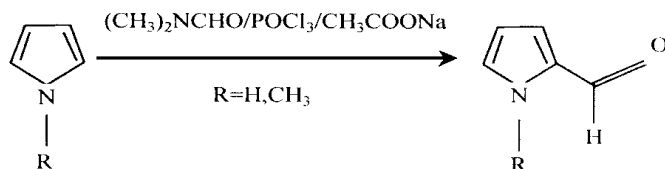
关键词: 酰基吡咯 合成 烟草加香

吡咯类化合物是烟草和美拉德反应产物中一类重要的香味成分, 近年来, 已被广泛地用于食品和烟草香精中, 对于增加烟草香味, 改善卷烟吸食品质有着很重要的作用。

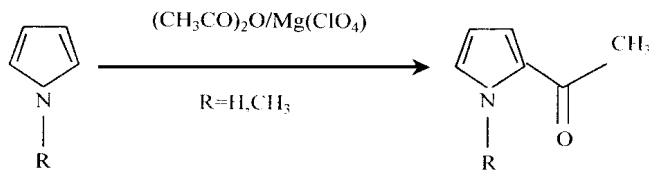
N-甲基吡咯和 N-乙基吡咯是由吡咯为原料, 在非质子溶剂二甲亚砜中, 对吡咯环上氮烷基化而得到的^[1,2]:



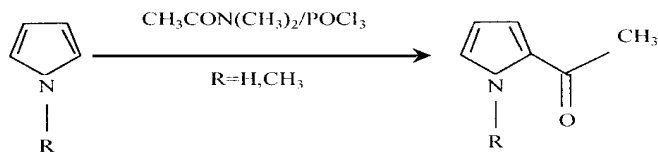
2-甲酰基吡咯和 N-甲基-2-甲酰基吡咯是以吡咯合成的^[3]:
和 N-甲酰基吡咯为原料, 经 N, N-二甲基甲酰胺甲酰化



2-乙酰基吡咯, N-甲基-2-乙酰基吡咯的合成条件较温和, 产率较高的两种合成方法如下: 其一, 以乙酸酐为酰化剂酰化, 化学反应式如下^[4]:



其二, 以 N, N-二甲基乙酰胺乙酰化^[5]:



我们在广泛查阅资料的基础上,选择以乙酸酐为酰化剂酰化的合成方法。合成 N-乙基-2-乙酰基吡咯时,没有查到有关它的合成方法的文献资料,所以,参照 N-甲基-2-乙酰基吡咯的合成方法。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

吡咯(重蒸), N, N-二甲基甲酰胺, N, N-二甲基乙酰胺, 三氯氧磷、高氯酸镁、乙酸酐、碘甲烷、碘乙烷、氢氧化钾、二甲亚砜等。

1.2 仪器

常量和半微量有机化学制备仪、减压蒸馏装置、阿贝尔折射仪 WX- II 型、气相色谱仪 HP5890 II, 红外光谱仪 Shimadzu TR-408, 气-质谱联用仪 HP5988。

2 实验

2.1 N-甲基吡咯(I)与 N-乙基吡咯(II)的合成

在 250mL 反应瓶中,加入 120mL 二氯亚砷和 22.4g (0.4mol)块状的氢氧化钾一起搅拌5min,然后滴入 6.7g(0.1mol)吡咯,继续搅拌 45min,反应物变成墨绿色,再滴入 25.4g(0.2mol)碘甲烷或 31.2g(0.2mol)碘乙烷,同时用水浴冷却,继续搅拌 45min。反应后,倒入 200mL 水中,用乙醚萃取 3 次,合并乙醚液。用无水二氯化钙干燥,除去溶剂,常压蒸馏得化合物(I)5.7g 或(II)7.1g。

化合物(I)产率 70%, b. p 113 ~ 114 °C, n_D^{20} 1.4863(cf: 产率 70%, b. p. 112 ~ 114 °C, n_D^{20} 1.4875)

化合物(II)产率 75%, b. p 129 ~ 131 °C, n_D^{20} 1.4865(cf: 产率 72%, b. p. 127 ~ 130 °C, n_D^{20} 1.4877)

2.2 2-乙酰基吡咯(III)和 N-甲基-2-乙酰基吡咯(IV)的合成

在 100mL 装有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的三口圆底烧瓶中,加入 26.7g(0.36mol)N, N-二甲基甲酰胺。把烧瓶浸入冰浴中,保持温度 10 ~ 20 °C,将

56.3g(0.36mol)三氯氧磷滴入到烧瓶中,滴完后,在常温下搅拌 15min,加入 86mL 1,2-二氯乙烷,用冰浴冷却至 5 °C 时,将 85mL 溶有 22.5g(0.33mol)新蒸的吡咯或 26.7g(0.33mol)N-甲基吡咯的 1,2-二氯乙烷缓缓滴入反应溶液中,然后搅拌加热回流 15min。待反应液冷至室温后,用乙醚萃取,用饱和碳酸钠溶液洗涤。经无水碳酸钠干燥后,蒸去溶剂,减压蒸馏得化合物(III)26g 或化合物(IV)27.7g。

2.3 2-乙酰基吡咯(V)的合成

在 100mL 三口园底烧瓶中,加入 2.2g(0.01mol)高氯酸镁和 15.3g(0.15mol)乙酸酐一起搅拌溶解。用水浴冷却使温度保持 22 °C,滴加 6.7g(0.1mol)吡咯,加完后,继续搅拌 30min。反应后倒入 80mL 饱和食盐水中,用饱和碳酸钠溶液中和,并保持水溶液温度 40 °C 左右。中和后,冷却,析出乙酰基吡咯(V)固体 3.7g。

2.4 N-甲基-2-乙酰基吡咯(VI)和 N-乙基-2-乙酰基吡咯(VII)的合成

按上述同样方法合成。8.1g(0.1mol)N-甲基吡咯(I)或 9.5g(0.1mol)N-乙基吡咯(II)在 2.2g(0.01mol)高氯酸镁催化下和 20.4g(0.2mol)乙酸酐反应。减压蒸馏收集(VI)b. p. 92 ~ 94 °C/2666.44Pa 或(VII)b. p. 87 ~ 89 °C/1599.864Pa 的馏分。

2.5 加香评吸试验

将合成的 2-乙酰基吡咯、N-甲基-2-乙酰基吡咯、2-乙酰基吡咯、N-甲基-2-乙酰基吡咯和 N-乙基-2-乙酰基吡咯以 0.01% 或 0.02% 的量加在未加香的河南中三和混合型“丝绸之路”卷烟中,由评吸小组进行评吸。

3 结果与讨论

3.1 5 种酰基吡咯化合物的测试数据及图谱

合成的 5 种酰基吡咯类化合物的熔(沸)点、产率、折光率、IR、MS 和气相色谱测定的纯度见表 1, 其 MS 图谱见附图 1 ~ 5。

表1 5种酰基吡咯化合物的测试数据

化合物	熔(沸)点	n_D^{20}	IR(cm^{-1})	MS(m/e)	纯度(%)	产率(%)
III	b. p. 86 ~ 86.5 °C/1866.508Pa	1.5643	3340, 2950, 2800, 1640, 1550	95(M ⁺), 66, 50, 39, 38	99.0	83
IV	b. p. 73 ~ 75 °C/1466.542Pa	1.5571	3280, 3100, 2920, 1655, 1380	109(M ⁺), 108, 94, 80, 64, 39	99.2	77
V	m. p. 88 ~ 90 °C		3320, 1635, 1540, 1425, 1395, 1140	109(M ⁺), 94, 66, 53, 43, 39	98.6	34
VI	b. p. 92 ~ 94 °C/2666.44Pa	1.5368	3500, 3080, 1640, 1520, 1460, 1320	123(M ⁺), 108, 94, 80, 78, 39	98.4	38
VII	b. p. 87 ~ 89 °C/1599.864Pa	1.5290	3250, 3080, 2950, 1645, 1520, 1400	137(M ⁺), 122, 104, 94, 80, 43	97.5	31

从表1可看出,对烷基吡咯进行酰化时,甲酰化产率较高;而乙酰化产率较低。这可能是由于催化剂与乙酸酐反应产生的乙酰基正离子活性大,选择性差等有关。其反应机理如下:

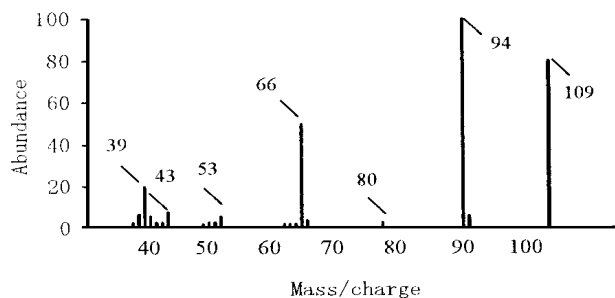
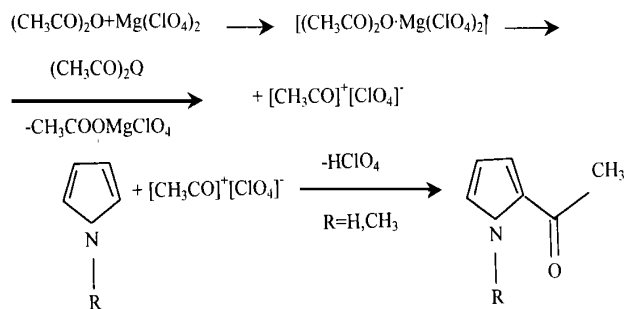


图3 2-乙酰基吡咯(V)的质谱图

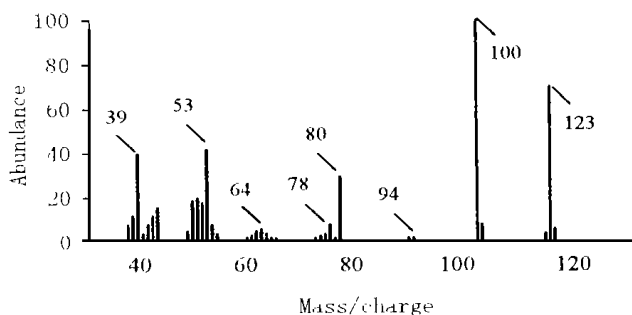


图4 N-甲基-2-乙酰基吡咯(VD)的质谱图

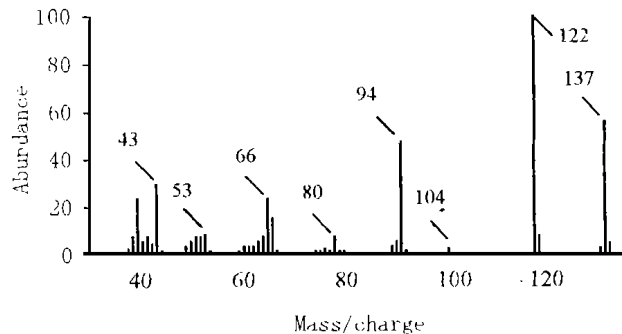


图5 N-乙基-2-乙酰基吡咯(VID)的质谱图

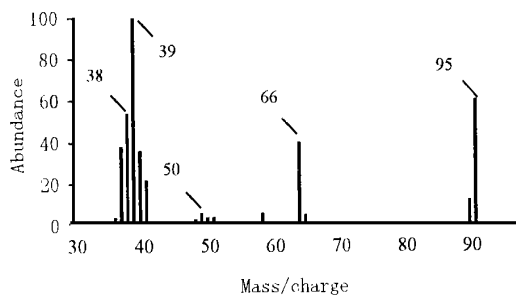


图1 2-甲基基吡咯(III)的质谱图

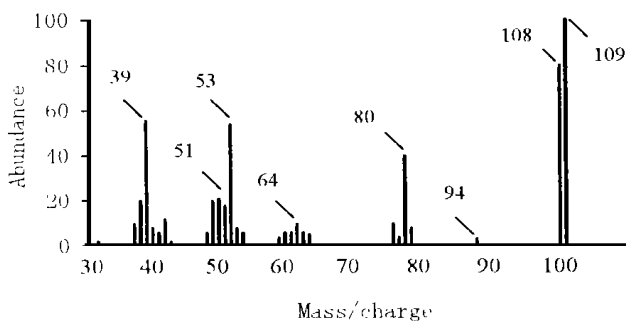


图2 N-甲基-2-甲基基吡咯(IV)的质谱图

3.2 2-乙酰基吡咯(V)合成条件与产率的关系

表2 反应温度、反应时间和催化剂用量与产率的关系			
吡咯与催化剂 摩尔比	反应时间 (h)	反应温度 (℃)	2-乙酰基吡咯 的产率(%)
10∶1	0.5	20	33~35
10∶1	0.5	60	27~30
10∶1	1	0	28~30
5∶1	0.5	20	30
不加催化剂	1	20	15

从表2中可看出,反应温度、反应时间和催化剂用

量对产率影响很大。高于20℃时,产率随温度升高而降低,可能由于吡咯本身的聚合,氧化等反应,生成的红棕色粘稠胶状物大大增加。低于20℃时,反应物反应不完全,产率降低。催化剂对产率影响也很大,经试验,加大催化剂用量,产率反而降低,若不使用催化剂^[9],产率几乎减少一倍。经多次试验,反应物与催化剂最佳用量摩尔比为10∶1。

3.3 吡咯类香料加香评吸效果

3.3.1 吡咯类香料在卷烟中的加香作用 评吸小组认为,该类香料可用于烤烟和混合型卷烟中,在混合型卷烟中效果较佳。

3.3.2 吡咯类香料在烟用香精中的作用 将合成的酰基吡咯加入下面的混合型香精配方中。

表3 吡咯类香料对混合型卷烟的加香效果			
化 合 物	嗅 香	加香量	烟 气 效 果
2-乙酰基吡咯	坚果、炒榛子香气	0.01%	烟味增浓,香气量增加,有烤香香气并与烟香谐调,余味干净、醇和
2-甲酰基吡咯	水果香微带烤烟香气	0.02%	谐调烟香,烟味增浓,能减少刺激和杂气
N-甲基-2-乙酰基吡咯	烘烤香、坚果、茶叶香气	0.01%	烟香味谐调,烟气浓度增加,烟气集中,刺激性减少
N-甲基-2-甲酰基吡咯	杏仁、茴香样香气	0.02%	烟气浓度有增加,杂气减轻,余味改善
N-乙基-2-乙酰基吡咯	坚果、咖啡香气	0.01%	谐调并使烟气浓度增加、醇和、杂气、苦味减少

表4 酰基吡咯在混合型香精配方中的应用举例			
香 原 料	比例(%)	香 原 料	比例(%)
2-乙酰基吡咯	0.40	2-乙酰基吡啶	0.01
乙基麦芽酚	0.60	N-乙基-2-乙酰基吡咯	0.25
氧化异佛尔酮	0.40	2-甲基糠醛	0.10
2-乙酰基吡嗪	0.05	N-甲基-2-乙酰基吡咯	0.19
呋喃酮	0.30	桂叶油	0.20
N-甲基-2-甲酰基吡咯	0.08	大茴香油	0.05
秘鲁浸膏	0.80	大马酮	0.07
枫槭浸膏	2.00	香紫苏内酯	0.20
枣精	4.00	三醋酸甘油酯	30.30
棕化反应物	14.00	丙二醇	46.00
		合 计	100.00

用试香纸评辨香气,该香精具有焦甜香、烘烤香和醇甜优雅似陈化烟香。将该香精以0.15%加入“丝绸之路”卷烟(未加香)中,烟香增浓,香气量增多且集中,掩盖杂气,刺激和余味均有改善。

3.4 结论

合成了5种酰基吡咯类化合物并进行红外光谱和质谱鉴定,同时,经反复试验探讨了合成2-乙酰基吡咯的最佳酰化条件。经评吸认为,所合成的酰基吡咯化合物在卷烟中具有明显的增加烟香、改进吃味、掩盖杂气的作用,在烤烟香精与混合型香精中均有较大的应

用价值。

参考文献

- 1 Hobbs C F et al. J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84: 43
- 2 Harry H, Steven V. J. Chem. Soc., 1973 Perkin I: 499
- 3 Robert M S. J. Org. Chem., 1975, 20: 688
- 4 Emitti D et al. J. Org. Chem., 1965, 30: 340
- 5 Meinvald J. Tetrahedron Letters, 1977, 295
- 6 Anderson H. J. Canad. Chem., 1975, 35: 21

Study on Syntheses of Carbonyl Pyrrole Derivatives and Their Effect on Tobacco Flavor

Qian Facheng¹ Zhou Fuchen¹ Li Guodong² Dong Shunde²

1 Zhengzhou Tobacco Research Institute, Zhengzhou 450000

2 Anyang Cigarette Factory

Abstract

Five carbonyl pyrrole derivatives, i. e. 2-formylpyrrole, N-methyl-2-formylpyrrole, 2-acetylpyrrole, N-methyl-2-acetylpyrrole and N-ethyl-2-acetylpyrrole were synthesized. The effect of various reaction conditions, such as temperature, catalyst and solvent on yield were studied. Preliminary results show that these derivatives can enhance cigarette flavor and smoothness of smoke and are good flavor ingredients in making cigarettes.

Key words: Carbonyl pyrrole Synthesis Tobacco flavor

更证 本刊1999年第5卷第1期刊登的论文《不同烟草品种花粉粒形态的激光共聚焦扫描显微镜观察》第1完成单位应是云南省烟草科学研究所,作者特作说明。