

## 烟草和烟气化学

张改红, 石栋栋, 杜帅, 等. 百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成及转移率研究[J]. 中国烟草学报, 2024, 30(4). ZHANG Gaihong, SHI Dongdong, DU Shuai, et al. Synthesis and transfer rate of thymol- $\beta$ -D-glucopyranoside[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2024,30(4). doi:10.16472/j.chinatobacco. 2023.123

百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成及转移率研究

张改红, 石栋栋, 杜帅, 许航, 夏金华, 白冰, 毛多斌\*

郑州轻工业大学 烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450002

**摘要:**【目的】提高百里香酚的热稳定性, 对其进行糖苷化反应研究。【方法】将乙酰溴- $\alpha$ -D-葡萄糖(I)和百里香酚(II)在离子液体催化下进行反应, 合成百里香酚-2, 3, 4, 6-四-O-乙酰基- $\beta$ -D-葡萄糖苷(III), 化合物III脱去乙酰基得到百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷(IV)。通过 TG-DTG 考察化合物IV的热稳定性, 通过 Py-GC-MS 考察了化合物IV的热裂解行为, 并通过 GC-MS 对化合物II和IV在主流烟气粒相中的热解转移率及转移率随时间的变化进行研究。【结果】离子液体催化合成化合物III的反应条件为: 氢氧化钠水溶液为缚酸剂, 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂, 二氯甲烷为溶剂,  $n(\text{I}):n(\text{NaOH})=1:2$ ,  $n(\text{I}):n(\text{1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓})=1:1$ ,  $n(\text{I}):n(\text{II})=1:1$ , 反应时间 4 h, 化合物III收率 55.1%。化合物III在甲醇钠作用下脱去乙酰基, 得到目标糖苷IV, 收率 80.6%。产物结构经  $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、IR 和 HRMS 确证。化合物IV的热稳定性优于化合物II, 化合物IV在不同温度下的主要裂解产物均为化合物II, 化合物IV的释香稳定性优于化合物II。【结论】百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷可以改善百里香酚的缺点, 可作为一种热稳定及释香稳定的烟用香料前体。

**关键词:** 糖苷; 百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷; 热稳定性; 热裂解; 转移率

糖苷是许多天然香味成分的前体物质, 具有良好的热稳定性, 不易升华, 在高温条件下能发生裂解释放出相应的香味物质<sup>[1-6]</sup>。烟草中某些挥发性香味物质以糖苷的形式存在, 且在加工、储存过程中能够保持稳定<sup>[7-9]</sup>。糖苷类潜香化合物通过糖苷键断裂释放出香味成分, 能增补降焦减害带来的卷烟香味不足, 从而达到增加烟气香味浓度, 一定程度上消除降焦对烟香的不良影响, 使卷烟质量维持相对稳定的水平。

百里香酚又名麝香草酚(3-甲基-6-异丙基苯酚), 存在于百里香油、牛至油、丁香罗勒油等植物精油中, 具有百里香油似的辛香和草香香气, 因其最初是从百里香草中提取而得名。百里香酚(FEMA3066)是 GB2760—2014<sup>[10]</sup>规定允许使用的食用香料(百里香酚: S0097), 也是一类被广泛应用于烟草生产中的香料物质。这类物质的缺点是挥发性较强, 在储存和使用挥发损失明显, 会导致

卷烟出现香气留香时间短、香韵不均匀以及加香效果欠佳等问题。将此类香料物质衍生化成不易挥发的糖苷, 则有望提升其潜在加香应用价值。

目前, 仅有少量文献<sup>[11-12]</sup>报道了化合物IV的化学合成。Mastelić 等<sup>[11]</sup>采用银盐法, 化合物I为糖基供体, 与化合物II反应, 新制备的  $\text{Ag}_2\text{O}$  为促进剂, 化合物IV收率 5%。Tyler 等<sup>[12]</sup>利用  $\alpha$ -D-氟代糖为糖基供体, 与化合物II反应,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为催化剂, 化合物IV的收率 23%。上述文献报道的化合物IV的合成收率均较低。

离子液体作为一种对环境友好、新型的绿色催化剂, 可有效催化多种有机反应<sup>[13-14]</sup>。基于此, 为寻找一种简单、高效的合成化合物IV的方法, 以离子液体为催化剂催化糖苷化反应, 以期提高目标糖苷的收率。对于化合物IV的热稳定性及其在主流烟气中的转移率及转移率随时间的变化情况鲜见报道。因此本文以离子液体为催化剂, 催化化合物I与化合物II的糖苷化

基金项目: 中国烟草总公司重大科技项目“香味前体物液相色谱-质谱数据库构建及应用研究”(110202201053(SJ-03))

作者简介: 张改红(1980—), 副教授, 博士, 烟草化学与香精香料等, Email: 50654048@qq.com

通讯作者: 毛多斌(1962—), 教授, Email: maoduobin@sohu.com

收稿日期: 2023-08-14; 网络出版日期: 2024-04-11

反应, 并对反应条件进行探索与优化, 旨在为化合物 IV 的合成寻找更加简捷的途径。通过热失重考察化合物 IV 的热稳定性, 并结合 GC-MS 分析其在卷烟主流

烟气中的转移率及转移率随时间的变化情况, 旨在为百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷类香料前体在卷烟加香中的应用提供理论参考。具体的合成路线如图 1 所示。

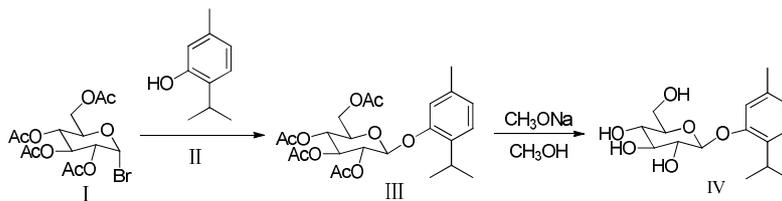


图 1 合成路线图

Fig.1 Synthesis route diagram

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料、试剂与仪器

乙酰溴- $\alpha$ -D-葡萄糖 (98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、百里香酚 (99%, 国药集团化学试剂有限公司), 2, 6 二氯甲苯、1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓、1-丁基-3-甲基-碘化咪唑鎓、1-丁基-3-甲基-氯化咪唑鎓、1-丁基-3-甲基-咪唑乙酸盐、1-丁基-3-甲基-咪唑六氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐 (均为 99%, 北京百灵威科技有限公司), 其余试剂均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。空白卷烟, 由河南中烟工业有限责任公司提供。

核磁共振仪 (AVANCEIII600MHz, 瑞士)、高分辨质谱仪 (AB Sciex Triple TOF 6600, 美国)、吸烟机 (RM20H, 德国)、气相色谱/质谱联用仪 (7890B-5977A, 美国)、恒温恒湿箱 (KBF240, 德国), 注射加香仪 (Cijector, 德国)、综合热分析仪 (美国)

### 1.2 方法

#### 1.2.1 离子液体法合成化合物 III

圆底烧瓶中加入 0.411 g (1 mmol) 化合物 I、0.219 g (1 mmol) 离子液体 (1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓)、0.15 g (1 mmol) 化合物 II、3 mL 二氯甲烷、2 mL 1 mol/L 氢氧化钠水溶液, 室温搅拌反应, 反应过程中用薄层色谱点板分析, 展开剂为  $V$  (石油醚): $V$  (乙酸乙酯)=3:1。反应完毕, 用二氯甲烷稀释反应液。分离水层和有机层, 将有机层用无水硫酸钠干燥, 减压旋蒸浓缩。浓缩物进行硅胶柱层析, 洗脱剂为  $V$  (石油醚): $V$  (乙酸乙酯)=3:1, 得到产物 III 0.264 g, 收率 55.1%。

#### 1.2.2 化合物 IV 的合成

向圆底烧瓶中加入 0.21 g (0.4 mmol) 化合物 III, 0.5 mL 0.2 mol/L  $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$  溶液, 10 mL 无水

$\text{CH}_3\text{OH}$  作溶剂, 室温下搅拌反应 8 h。反应过程中薄层色谱监测, 展开剂为  $V$  (氯仿): $V$  (甲醇)=5:1, 待反应完全后, 加入适量硅胶粉末减压浓缩, 得到干燥的黄色粉末。硅胶柱层析分离提纯, 先用  $V$  (石油醚): $V$  (乙酸乙酯)=3:1 洗脱, 再换  $V$  (氯仿): $V$  (甲醇)=5:1 混合溶剂洗脱, 收集含有目标产物的溶液, 减压浓缩, 旋干后接着用少量甲醇旋 3 遍, 得白色泡沫状固体 0.155 g, 收率为 80.6%。

#### 1.2.3 化合物 III 和 IV 的结构表征

分别采用  $^1\text{H NMR}$  和  $^{13}\text{CNMR}$  (600MHz)、IR (溴化钾压片) 及 HRMS 对产物 III 和 IV 进行结构表征。其中化合物 III 的  $^1\text{H NMR}$  和  $^{13}\text{CNMR}$  所用溶剂为  $\text{CDCl}_3$ , 化合物的 IV  $^1\text{H NMR}$  和  $^{13}\text{CNMR}$  所用溶剂为  $\text{CD}_3\text{OD}$ 。

#### 1.2.4 化合物 II 和 IV 的 TG-DTG 分析

采用热重分析仪对化合物 II 和 IV 进行热重分析。称取 5~10 mg 样品至氧化铝盘中。载气  $\text{N}_2$ , 流速 35 mL/min, 升温速率:  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 温度范围: 室温至  $700^\circ\text{C}$ 。

#### 1.2.5 化合物 IV 的 Py-GC-MS 分析

采用热裂解-气相色谱-质谱仪对化合物 IV 进行热裂解分析。取适量固体样品放入石英管, 置于热裂解仪的加热丝中, 在 He 气氛无氧状态下, 分别对样品进行 3 个温度下 ( $300^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ ) 的热裂解分析。

热裂解条件: 裂解探头起始温度  $50^\circ\text{C}$ ; 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{ms}$ ; 最终温度  $300^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ , 保持 20 s。

GC-MS 条件: 色谱柱为毛细管柱 RXI-5SiL-MS ( $30\text{ m}\times 250\ \mu\text{m}\times 0.25\ \mu\text{m}$ ), 进样口温度  $280^\circ\text{C}$ ; 升温程序为  $50^\circ\text{C}$  (保持 2 min), 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升至  $240^\circ\text{C}$ , 以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升至  $280^\circ\text{C}$ , 保持 15 min。载气为 He, 流速 1 mL/min, 分流比 100:1; 电离方式为 EI 离子源, 电离能量 70 eV, 传输线温度为  $280^\circ\text{C}$ ,

四极杆温度为 150℃, 离子源温度为 230℃, 扫描范围 50~500 amu。

## 1.2.6 化合物 II 和 IV 热解转移率的测定

### 1.2.6.1 卷烟加香

参考文献<sup>[15]</sup>, 称取化合物 II 约 0.05 g, 化合物 IV 约 0.1 g, 分别加入 2.5 mL 无水乙醇, 每支卷烟加香 50  $\mu$ L, 化合物 II 的加香量约 1 mg/支, 化合物 IV 约 2 mg/支。

### 1.2.6.2 主流烟气粒相转移率

参考文献<sup>[15]</sup>, 分别测定平衡 48 h 的空白对照卷烟、化合物 II 和化合物 IV 加香试验卷烟在主流烟气粒相物中的转移率, 内标为 2.003 mg/mL 2, 6-二氯甲苯溶液。

根据公式 (1) 计算化合物 II 和化合物 IV 在卷烟主流烟气粒相物中的转移率  $Y$ :

$$Y = (M_1 - M_0) / M \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $Y$ —主流烟气粒相转移率, %;  $M$ —加香卷烟主流烟气粒相中百里香酚的质量 (mg/支);  $M_0$ —空白对照卷烟主流烟气粒相中百里香酚的质量 (mg/支);  $M_c$ —卷烟添加的百里香酚的量; 卷烟添加的糖苷中相应折算的百里香酚的量 (mg/支)。折算方法: (百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷质量/百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷摩尔质量)  $\times$  百里香酚摩尔质量。

### 1.2.6.3 主流烟气粒相转移率随时间的变化

将分别放置 15 d、30 d、60 d 的化合物 II 和化合物 IV 加香试验卷烟, 按 1.2.5.2 节中的方法进行主流烟气粒相转移率测定, 对比分析放置不同时间的化合物 II 和化合物 IV 加香卷烟转移率变化情况。

### 1.2.6.4 GC-MS 标准曲线绘制

称取百里香酚 203.2 mg, 二氯甲烷为溶剂定容至 100 mL; 分别移取该溶液 0.05、0.1、0.3、0.5、1、1.5、2、3 mL 于 10 mL 容量瓶中, 每个容量瓶中各加入 0.5 mL 2, 6-二氯甲苯内标溶液并定容至 10 mL, 将配好的 8 个标准品溶液进一步用 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜过滤后进行 GC-MS, 绘制标准曲线。

### 1.2.6.5 GC-MS 分析条件选择

色谱条件: 色谱柱 Agilent 122-7062 DB-WAX(60 m  $\times$  250  $\mu$ m  $\times$  0.25  $\mu$ m), 进样量 1.0  $\mu$ L, 进样口温度 250℃, 分流比 10:1, 流速 1 mL/min; 升温程序为 50℃, 以 5℃/min 升温至 250℃, 保持 10 min。

质谱条件: 参考文献<sup>[15]</sup>。

化合物定性和定量分析: 定性分析利用全扫描的工作方式, 采用 NIST17 谱库检索并结合保留指数对比的方法进行, 保留指数由 NIST 网站(webbook.nist.gov) 查询; 定量分析利用 SIM 工作方式, 用内标-标准曲线法进行定量。

## 2 结果与分析

### 2.1 化合物 III 合成方法探讨

糖苷合成的关键在于糖苷化反应一步, 影响糖苷化反应的主要因素是糖供体的选择和催化条件的筛选。目前报道的糖供体有很多, 如卤代糖、三氯乙酰亚胺酯等<sup>[16-21]</sup>。其中溴代糖具有原料易得, 反应条件温和, 主要得到  $\beta$  构型产物等优点, 因此, 本文以化合物 I 为糖基供体和化合物 II 反应。考虑到课题组前期<sup>[22]</sup>采用银盐法合成愈创木酚-2,3,4,6-四- $O$ -乙酰基- $\beta$ -D-葡萄糖苷时, 收率并不理想, 并且文献<sup>[11]</sup>的银盐法收率也较低, 而离子液体是一种对环境友好的绿色催化剂, 并且可催化多种有机反应, 因此在进行糖苷化反应一步合成化合物 III 时, 重点探索了离子液体法。

按照 1.2.1 节所示实验方法, 固定  $n(I):n(II)=1:1$ ,  $n(I):n(\text{碱})=1:2$ ,  $K_2CO_3$  水溶液及 NaOH 水溶液均为 1 mol/L, 探索不同条件下糖苷化反应的收率。

#### 2.1.1 不同种类的离子液体对化合物 III 收率的影响

以二氯甲烷为溶剂, 氢氧化钠水溶液为缚酸剂, 室温下反应, 结果见表 1。由表 1 可知, 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂时, 收率最高, 为 55.1%, 因此选择 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为反应的催化剂。

表 1 不同种类的离子液体对化合物 III 收率的影响

Tab.1 The Effect of different types of ionic liquids on the yield of compound III

实验	$n(I):n(ILS)$	不同离子液体	溶剂	缚酸剂	温度/℃	反应时间	收率/%
1	1:1	1-丁基-3-甲基-咪唑六氟磷酸盐	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	40.6
2	1:1	1-丁基-3-甲基-咪唑乙酸盐	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	42.2
3	1:1	1-丁基-3-甲基-氯化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	52.0
4	1:1	1-丁基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	53.1
5	1:1	1-丁基-3-甲基-碘化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	46.5
6	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	55.1

注: ILS=离子液体。

### 2.1.2 离子液体的用量对化合物III收率的影响

以 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂, 二氯甲烷为溶剂, 氢氧化钠水溶液为缚酸剂, 室温下反应, 结果见表 2。随着离子液体用量的增加, 化合物III的收率呈现先增加后趋于稳定的趋势, 当  $n(\text{I}):n(\text{ILS})=1:1$

时, 收率为 55.1%, 当  $n(\text{I}):n(\text{ILS})=1:1.5$  时, 收率为 55.5%, 进一步增加离子液体的量, 收率略有下降。考虑到离子液体由 1 倍增加至 1.5 倍时, 收率增加并不十分明显, 加之离子液体的成本问题, 因此采用  $n(\text{I}):n(\text{ILS})=1:1$ 。

表 2 离子液体的用量对化合物III收率的影响

Tab.2 The effect of the dosage of ionic liquids on the yield of compound III

实验	$n(\text{I}):n(\text{ILS})$	不同离子液体	溶剂	缚酸剂	温度/°C	反应时间	收率/%
1	1:0.5	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	35.6
2	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	55.1
3	1:1.5	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	55.5
4	1:2	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	54.3

### 2.1.3 缚酸剂和溶剂对化合物III收率的影响

以 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂, 离子液体的用量为  $n(\text{I}):n(\text{ILS})=1:1$ , 室温下反应, 结果见表 3。对比实验 1~3, 以碱性稍强的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液、无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$  为缚酸剂, 均有产物生成, 但收率均低于 NaOH 水溶液为缚酸剂时的收率 (实验 1, 收率 55.1%)。对比实验 4~6, 以碱性较弱的三乙胺、吡啶、碳酸氢钠

作为缚酸剂, 均无产物生成, 可能的原因是碱性太弱, 无法和酚反应生成酚氧负离子, 进而不能与化合物 I 发生取代反应。对比实验 7~12, 分别以丙酮和氯仿为溶剂, 不同的碱为缚酸剂, 反应均能得到化合物III, 但收率均低于二氯甲烷为溶剂, NaOH 水溶液为缚酸剂时的收率 (实验 1, 收率 55.1%)。因此, 选择以二氯甲烷为溶剂, NaOH 水溶液为缚酸剂。

表 3 不同的缚酸剂和溶剂对化合物III收率的影响

Tab.3 The effect of different acid binding agents and solvents on the yield of compound III

实验	$n(\text{I}):n(\text{ILS})$	不同离子液体	溶剂	缚酸剂	温度/°C	反应时间	收率/%
1	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	55.1
2	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	$\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液	室温	4 h	13.2
3	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	无水 $\text{K}_2\text{CO}_3$	室温	4 h	45.6
4	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	$\text{Et}_3\text{N}$	室温	4 h	NR
5	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	吡啶	室温	4 h	NR
6	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	$\text{NaHCO}_3$	室温	4 h	NR
7	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	丙酮	NaOH水溶液	室温	4 h	12.1
8	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	丙酮	$\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液	室温	4 h	15.2
9	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	丙酮	无水 $\text{K}_2\text{CO}_3$	室温	4 h	16.4
10	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	氯仿	NaOH水溶液	室温	4 h	48.7
11	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	氯仿	$\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液	室温	4 h	10.1
12	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	氯仿	无水 $\text{K}_2\text{CO}_3$	室温	4 h	46.5

注: NR 表示无反应。

### 2.1.4 不同温度对化合物III收率的影响

以 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂, 离子液体的用量为  $n(\text{I}):n(\text{ILS})=1:1$ , 二氯甲烷为溶剂, 氢氧化钠水溶液为缚酸剂, 结果见表 4。室温下反应, 反应

液颜色较浅, 点板发现副产物较少, 收率较高; 加热回流条件下, 反应加速, 反应液颜色较深, 副产物增多, 收率下降。因此, 选择在室温下反应。

表 4 不同温度对化合物III收率的影响

Tab.4 The effect of different temperatures on the yield of compound III

实验	$n(I):n(ILS)$	不同离子液体	溶剂	缚酸剂	温度/ $^{\circ}C$	反应时间	收率/%
1	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	室温	4 h	55.1
2	1:1	1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓	二氯甲烷	NaOH水溶液	回流	3 h	45.3

综上, 离子液体法合成化合物III的优化条件为, 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂, 离子液体的用量为  $n(I):n(1\text{-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓})=1:1$ , 氢氧化钠水溶液为缚酸剂, 二氯甲烷为溶剂,  $n(I):n(\text{NaOH})=1:2$ ,  $n(I):n(II)=1:1$ , 室温反应 4 h, 化合物III收率 55.1%。该法优于文献<sup>[11-12]</sup>报道的方法。

离子液体催化合成糖苷III的可能的反应机理<sup>[23]</sup>见

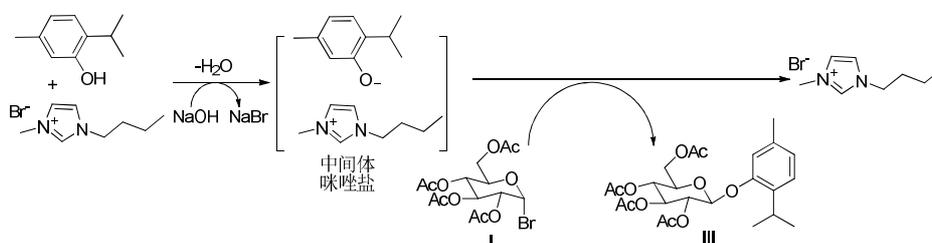


图 2 可能的反应机理

Fig.2 Possible reaction mechanism

图 2 (以 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为例): 百里香酚与离子液体在碱 (以 NaOH 为例) 的作用下, 失去一分子水, 一分子 NaBr, 生成新的中间体咪唑盐, 咪唑盐与化合物 I 反应糖苷III, 同时生成的 1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓会继续催化反应的进行。离子液体法之所以收率高是因为中间体咪唑盐的亲核性比酚的亲核性明显增强, 所以反应更易进行, 收率提高。

## 2.2 结构表征

中间体 (III) 和目标产物 (IV) 的氢谱 ( $^1\text{H NMR}$ )、

碳谱 ( $^{13}\text{C NMR}$ )、红外光谱 (IR) 和高分辨质谱 (HRMS) 分析结果见表 5。

表 5  $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、IR 和 HRMS 分析结果Tab.5 Analysis results of  $^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$ , IR and HRMS

化合物结构式	$^1\text{H NMR}$	$^{13}\text{C NMR}$	IR	HRMS
	7.11 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 5.30(m, 2H), 5.25 (m, 1H), 5.03 (d, $J =$ 7.2 Hz, 1H), 4.21 (m, 2H), 3.88 (m, 1H), 3.17 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.04 (s, 6 H), 2.02(s, 3H), 2.00(s, 3H), 1.20 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.18 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H)	170.72, 169.73, 169.53, 169.23, 154.38, 136.01, 134.43, 125.13, 122.73, 116.22, 100.91, 76.81, 76.53, 73.36, 70.42, 61.37, 25.12, 22.03, 21.73, 20.80, 20.72, 20.68, 20.63, 19.80	2968, 2925, 2866, 1757, 1740, 1635, 1609, 1500, 1453, 1253, 1081, 1030, 905, 893, 810, 757	498.2333
	7.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.98 (s, 1H), 6.81 (d, $J =$ 7.8 Hz, 1H), 4.89 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.90~3.93 (m, 1H), 3.70~3.72 (m, 1H), 3.52~3.46 (m, 2H), 3.44~3.45 (m, 2H), 3.39~3.41 (m, 1H), 2.30 (s, 3H), 1.21 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.19 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H)。	154.68, 136.06, 134.78, 125.29, 122.69, 115.72, 101.41, 77.01, 76.72, 73.74, 70.12, 61.25, 25.76, 22.16, 21.94, 19.88	3416, 2955, 2920, 2866, 1649, 1610, 1506, 1453, 1256, 1072, 1033, 893, 810	330.1912

分析  $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR 数据, 化合物III和IV的区别在于, 化合物III有 4 个乙酰基氢信号峰 [ $\delta=2.04$  (s, 6 H),  $2.02$ (s, 3H),  $2.00$ (s, 3H)]及 4 个乙酰基碳信号峰 (C=O,  $\delta=170.72$ ,  $169.73$ ,  $169.53$ ,  $169.23$ ;  $\text{CH}_3$ ,  $\delta=20.80$ ,  $20.72$ ,  $20.68$ ,  $20.63$ ), 而化合物IV则没有相应的氢和碳信号峰, 证明不含乙酰基。

分析红外光谱数据, 化合物III和IV的区别在于, 化合物III含有  $1757$ 、 $1740\text{ cm}^{-1}$  的 C=O 双键伸缩振动吸收带。而化合物IV中, 没有相应的吸收带, 而是出现了  $3416\text{ cm}^{-1}$  羟基缔合状态的伸缩振动吸收带。进一步证明, 化合物IV不含乙酰基。

分析 HRMS 数据, 对于化合物III  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ , 计算  $498.2334\text{ [M+NH}_4\text{]}^+$ , 实测  $498.2333\text{ [M+NH}_4\text{]}^+$ 。对于化合物IV  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , 计算  $330.1911\text{ [M+NH}_4\text{]}^+$ , 实测  $330.1912\text{ [M+NH}_4\text{]}^+$ 。结合核磁数据证实了化合物III和IV的结构。

对于化合物III和IV的糖苷键构型, 可从糖环上端基质子的耦合常数判断。化合物III中端基质子化学位移  $\delta=5.03$ ,  $J_{1,2}=7.2\text{ Hz}$ , 化合物IV中端基质子化学位移  $\delta=4.89$ ,  $J_{1,2}=7.8\text{ Hz}$ , 符合一般规律 (偶合常数  $J_{1,2}=6\sim 8\text{ Hz}$ , D-葡萄糖苷为  $\beta$  构型), 因此化合物III和IV均为  $\beta$  构型。

### 2.3 化合物II和IV的热稳定性分析

采用热重分析法对化合物II和化合物IV的热稳定性进行了研究, TG-DTG 曲线见图3。

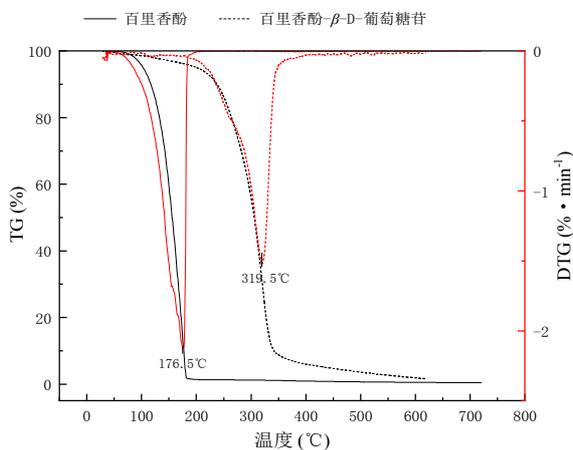


图3 百里香酚和百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷的 TG-DTG 图  
Fig.3 The TG-DTG curve of thymol and thymol- $\beta$ -D-glucoside

2 个样品在室温~ $700^\circ\text{C}$ 之间随着温度的升高发生热失重, 并且均存在一个主要失重阶段。化合物II的热失重主要发生在  $61.1^\circ\text{C}\sim 204.1^\circ\text{C}$ , 在峰值  $176.5^\circ\text{C}$  时, 达到最大失重速率, 总失重率为  $89.28\%$ 。化合物IV的

热失重主要发生在  $194.9^\circ\text{C}\sim 396.3^\circ\text{C}$ , 在峰值  $319.5^\circ\text{C}$  时, 达到最大失重速率, 总失重率为  $68.4\%$ 。由此可见, 化合物II和IV的质量损失速率最大时的温度分别为  $176.5^\circ\text{C}$  和  $319.5^\circ\text{C}$ , 因此与化合物II相比, 化合物IV热稳定性明显增强, 这对于提升其在卷烟中的应用效果具有非常重要的意义。

### 2.4 化合物IV的热裂解分析

化合物IV在不同温度下的热裂解产物见表6。在  $300^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  下化合物IV的主要裂解产物均为百里香酚, 分别占裂解产物的  $84.93\%$ 、 $77.34\%$  和  $34.61\%$ 。  $300^\circ\text{C}$  时裂解产物的种类较少, 随着温度的升高, 裂解产物的种类逐渐增多。  $900^\circ\text{C}$  时裂解产物种类最多, 裂解产物除了百里香酚, 还有苯酚、邻甲酚、7-甲基苯并呋喃、2, 3-二甲基苯酚、2, 3-二氢-2-甲基苯并呋喃、2, 3-二氢-2-甲氧苯并呋喃等化合物。

表6 不同温度条件下化合物IV的热裂解产物  
Tab.6 Pyrolysis products of compound IV under different temperatures

序号	保留时间/min	化合物名称	不同裂解温度下主要裂解产物峰面积比例/%		
			$300^\circ\text{C}$	$600^\circ\text{C}$	$900^\circ\text{C}$
1	2.24	1, 5-己二炔/1, 5-hexanediene			5.87
2	2.95	1, 5-庚二烯-3-炔/1, 5-Heptadien-3-yne			5.31
3	4.46	苯乙烯/Styrene			2.69
4	6.15	苯酚/Phenol			4.10
5	7.65	邻甲酚/Phenol		1.64	4.55
6	7.77	7-甲基苯并呋喃 /7-methylbenzofuran		1.61	7.47
7	8.63	2, 3-二甲基苯酚/2, 3-dimethylphenol		9.41	10.02
8	9.02	萘/Naphthalene			1.71
9	9.23	5-(2-丙氧基)-2-戊醇 /5-(2-Propynyloxy)-2-pentanol	4.83		
10	9.46	4, 7-二甲基苯并呋喃 /4,7-dimethylbenzofuran			0.76
11	9.54	1-甲氧基-2-(丙-1-烯-2-基)苯 /1-methoxy-2-(1-methylethenyl)-benzene		1.74	1.73
12	9.84	2-乙基-5-甲基苯酚 /:6-ethyl-m-cresol		1.93	2.52
13	10.19	2, 3-二氢-2-甲基苯并呋喃 /2-Methyl-2,3-dihydro-1-benzofuran		4.12	11.09
14	10.74	百里香酚 /5-methyl-2-Isopropylphenol	84.93	77.34	34.61
15	11.08	2, 3-二氢-2-甲氧苯并呋喃 /2,3-dihydro-2-methylbenzofuran	10.24		7.57
16	11.19	3,3,6-三甲基-1H-1-茛满酮 /3,3,6-Trimethyl-1-indanone		2.21	

## 2.5 GC-MS 标准曲线的绘制及分析

### 2.5.1 标准曲线与线性相关系数

取 8 个系列标准品溶液然后进行 GC-MS 分析, 由化合物 II 与内标 2, 6-二氯甲苯的峰面积之比( $y, 10^6$ ) 对相应的化合物 II 与内标 2, 6-二氯甲苯的浓度之比( $x, \text{mg/mL}$ ) 进行回归分析, 得到标准曲线  $y = 1.3965x + 0.0555$ , 相关系数 0.9996。在 0.01016~0.3048  $\text{mg/mL}$  的浓度范围内, 方程具有良好的线性关系。

### 2.5.2 GC-MS 分析

将化合物 II 标准溶液、平衡 48 h 的空白对照卷烟及化合物 II 和化合物 IV 加香卷烟主流烟气粒相物的萃取液, 按照 GC-MS 实验条件进行分析, 首先通过全扫描的方式获得总离子流图, 然后选择质荷比较大和相对丰度较高的离子进行 GC-MS-SIM 分析 (图 4), 化合物 II 和内标 2,6-二氯甲苯的保留时间及选择离子见表 7。由图 4c 可知, 化合物 II 与内标达到了良好的分离。由图 4d 可知, 根据所得选择离子色谱图上的保留时间和化合物 II 的质谱图进行定性分析, 确定化合

物 IV 裂解产生了化合物 II。

表 7 配糖体/内标的保留时间和选择离子

香料单体或内标	保留时间/min	选择离子/(m/Z)
百里香酚	35.00	135
2,6-二氯甲苯	20.94	125

糖苷类化合物在卷烟燃吸过程中发生裂解生成相应的香料单体化合物。图 4 可知, 未添加化合物 II 和 IV 的空白对照卷烟烟气中几乎不含百里香酚 (图 4b), 而添加了化合物 II 或 IV 的卷烟烟气中均生成了具有特征香味的百里香酚 (图 4c,4d), 表明添加化合物 IV 卷烟在燃吸过程中糖苷键发生断裂生成百里香酚。与图 4c 相比, 图 4d 中百里香酚离子强度较小, 可能是由于化合物 IV 裂解产生的百里香酚转移至主流烟气中的量较少导致的。图 4 (b、c、d) 中基线看起来较平, 似乎不含有烟气中的成分, 其实是含有烟气中的成分, 究其原因可能是香料添加水平较高, 烟气总粒相物中的成分被相对稀释了。

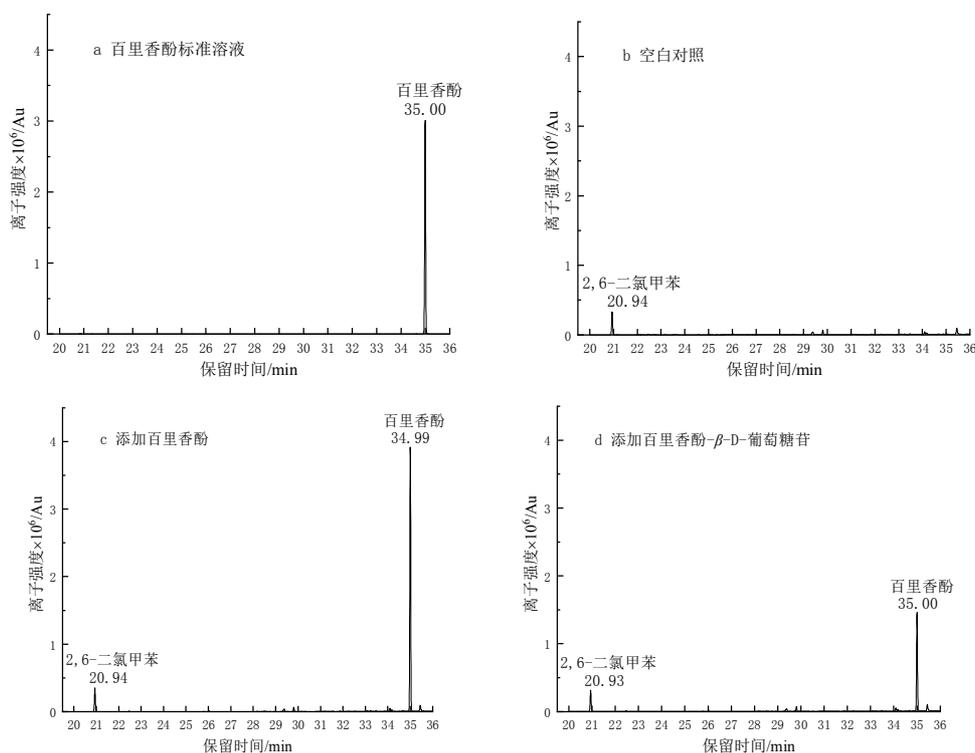


图 4 百里香酚标准溶液 (a)、空白对照 (b) 及添加百里香酚 (c) 和百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (d) 卷烟主流烟气的选择离子色谱图  
Fig.4 GC-SIM-MS chromatograms of standard solution of thymol(a) and mainstream smoke of blank control(b) and flavored cigarettes with thymol(c) and thymol- $\beta$ -D-glucoside(d)

## 2.6 主流烟气粒相转移率

### 2.6.1 主流烟气粒相转移率的计算

主流烟气粒相转移率与主流烟气中热解产物的浓度直接相关。主流烟气中热解产物的浓度通常较低,

可能是由于卷烟抽吸时烟气流发生反转, 导致热解产物挥发损失, 同时随着烟气的转移, 部分烟气挥发进入空气中成为侧流烟气, 最后仅有少量热解产物进入主流烟气, 导致转移率降低。平衡 48 h 的化合物 II

和化合物IV的加香卷烟燃吸后产生的百里香酚向主流烟气粒相中的释放情况见表8。由表8可知,化合物II的释香量高于化合物IV,根据公式(1)计算,两者的转移率分别为10.57%和3.39%。本实验所测得的化合物II的转移率为10.57%,与段海波<sup>[24]</sup>所测定的玫瑰醇(转移率10.80%)接近;化合物IV的转移率为3.39%,略高于段海波所测定的玫瑰醇糖苷(转移率为2.21%)和毛多斌<sup>[25]</sup>所测定的芳香醇糖苷的转移率(转移率为0.43%~2.37%),与课题组前期报道的酱油酮糖苷的转移率<sup>[15]</sup>(3.1%)接近。但上述文献均未测定转移率随时间的变化情况。

表8 卷烟燃吸过程中香气成分的释放情况  
Tab.8 Release of aroma component during cigarette smoking

化合物	加香量/mg	折算后加香量( $M_c$ )/mg	释香量( $M-M_0$ )/mg	转移率/%
百里香酚	30.00	30.00	3.17	10.57
百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷	60.00	28.85	0.98	3.39

注:转移率为平衡48 h的转移率,加香量和释香量均以30支卷烟的量计算。

### 2.6.2 主流烟气粒相转移率随时间的变化

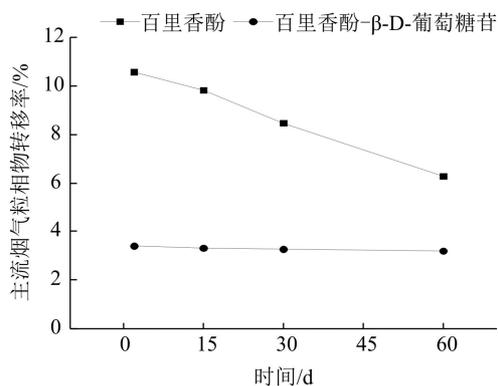


图5 百里香酚和百里香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷转移率随时间的变化  
Fig.5 Changes in transfer rate of thymol and thymol- $\beta$ -D-glucoside over time

本实验除测定平衡48 h的化合物II和化合物IV加香卷烟主流烟气粒相转移率,还分别测定加香卷烟放置15 d、30 d、60 d的转移率,结果如图5。放置15 d后,化合物II的转移率由10.57%降至9.82%,至30 d时,进一步降至8.47%,至60 d时,降至6.29%。整个放置过程中转移率下降40.5%。化合物IV的转移率在整个放置过程中由初始的3.39%降至60 d时的3.18%,下降6.2%。由此可见,整个放置过程中,化合物II的转移率下降幅度较大,而化合物IV的转移率下降幅度则较小。这可能是由于卷烟放置过程中添加

物的挥发造成的,化合物II挥发性较强,化合物IV的挥发性较弱,从而导致化合物II转移率下降较多,而化合物IV转移率下降较少,也即化合物IV转移率相对较稳定。

香味成分的转移率稳定表明转移至主流烟气中的香味成分的量稳定,进而能保证卷烟在放置一段时间后抽吸品质的稳定。由此可见,化合物IV释香稳定性优于化合物II,添加化合物IV的卷烟对保证抽吸品质的稳定性具有更好的作用。

### 3 结论

(1) 以化合物I和化合物II为原料,离子液体为催化剂,高效合成了化合物III,离子液体法合成化合物III的优化条件为,1-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓为催化剂,氢氧化钠水溶液为缚酸剂,二氯甲烷为溶剂, $n(I):n(II)=1:1$ , $n(I):n(1\text{-丁基-3-甲基-溴化咪唑鎓})=1:1$ , $n(I):n(\text{NaOH})=1:2$ ,室温反应4 h,化合物III收率55.1%。化合物III在甲醇钠作用下脱去乙酰基,得到化合物IV,收率80.6%。说明该方法可行,目标产物收率较高。

(2) 热重分析表明,与化合物II相比,化合物IV热稳定性明显增强。热裂解研究表明,化合物IV受热裂解主要生成化合物II。热解转移率研究表明,化合物IV释香稳定性优于化合物II,添加化合物IV的卷烟对保证抽吸品质的稳定性具有更好的作用。因此,化合物IV可以作为一种热稳定及释香稳定的烟用香料前体,本研究可为卷烟加香提供理论参考。

### 参考文献

- [1] LI T L, LI T, ZHANG Y Q, et al. Preparation of tea aroma precursor glycosides: an efficient and sustainable approach via chemical glycosidation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(7): 2320-2327.
- [2] LIU J, YIN X F, LI Z T, et al. Facile enzymatic synthesis of diverse naturally-occurring  $\beta$ -D-mannopyranosides catalyzed by glycoside phosphorylases[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(5): 2763-2768.
- [3] 王为. 糖苷香料前体的合成及其在卷烟加香中的应用[D]. 上海应用技术大学, 2016.  
WANG Wei. Synthesis of glycoside flavor precursors and their application in cigarette flavoring[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2016.
- [4] 张改红, 徐改改, 白冰, 等. 麦芽酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷的便捷合成及其加香应用[J]. 精细化工, 2020, 37(05): 997-1001.  
ZHANG Ggihong, XU Gaigai, BAI Bing, et al. Facile preparation of maltol alcohol- $\beta$ -D-glucopyranoside and its flavoring application[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(5): 997-1001.
- [5] 梁德民, 张玮, 王嘉乐, 等. 丁香酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成、热裂解及其在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2023, 56(02): 74-79.  
LIANG Demin, ZHANG Wei, WANG Jiale, et al. Synthesis and pyrolysis of eugenol- $\beta$ -D-glucoside and its application to cigarette flavoring[J]. Tobacco Science & Technology, 2023, 56(02): 74-79.
- [6] 李有桂, 卢梦梦, 朱成峰, 等. 甲基环戊烯醇酮- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷的合成及其热裂解[J]. 烟草科技, 2015, 48(6): 45-51.

- LI Yougui, LU Mengmeng, ZHU Chengfeng, et al. Synthesis and pyrolysis of methylcyclopentenolone- $\beta$ -D-glucopyranoside[J]. Tobacco Science & Technology, 2015, 48(6): 45-51.
- [7] XIE W C, TAN Z C, GU X H, et al. Thermal decomposition of two synthetic glycosides by TG, DSC and simultaneous Py-GC-MS analysis [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 87(2): 505-510.
- [8] HECKMAN R A, DULE M F, RIVER L D. The role of tobacco leaf precursors in cigarette flavor[J]. Recent Advance of Tobacco Science, 1981(7): 107-153.
- [9] KAPEER G F, NIZ S, DRAWER T F. Bound aroma compounds in tobacco smoke condensate[J]. Zlebensm Unters Forsch, 1989, 188(6): 512-516.
- [10] GB 2760—2014 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]. National Food Safety Standard. Standard for the use of food additives: GB 2760—2014[S]. Beijing: China Standard Press, 2014.
- [11] MASTELIĆ J, JERKOVIĆ I, VINKOVIĆ M, et al. Synthesis of selected naturally occurring glucosides of volatile compounds. their chromatographic and spectroscopic properties[J]. Croatica Chemica Acta, 2004, 77(3): 491-500.
- [12] WADZINSKI T J., STEINAUER A, HIE L, et al. Rapid phenolic O-glycosylation of small molecules and complex unprotected peptides in aqueous solvent[J]. Nature Chemistry, 2018, 10(6): 644–652.
- [13] LEE S, PARK J H, KANG J, et al. Lanthanide triflate catalyzed three component synthesis of  $\alpha$ -amino phosphonates in ionic liquids. A catalyst reactivity and reusability study[J]. Chemical Communications, 2001, 17: 1698-1699.
- [14] ZHAO G, JIANG T, GAO H, et al. Mannich reaction using acidic ionic liquids as catalysts and solvents[J]. Green Chemistry, 2004, 6(2):75-77.
- [15] 张改红, 石栋栋, 李童, 等. 酱油酮- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成及热解转移率[J]. 精细化工, 2023, 40(03): 621-626.
- ZHANG Gaihong, SHI Dongdong, LI Tong, et al. Synthesis and pyrolysis transfer rate of 2-ethyl-5-methyl-3(2H)-furanone-4-O- $\beta$ -D-glucopyranoside[J]. Fine Chemicals, 2023, 40 (3): 621-626.
- [16] XU S Y, ZHANG W, LI C Y, et al. Generation and use of glycosyl radicals under acidic conditions: glycosyl sulfinates as precursors[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 135(16): 1-7.
- [17] SHADRICK M, STINE K J, DEMCHENKO A V. Expanding the scope of stereoselective  $\alpha$ -galactosylation using glycosyl chlorides[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2022, 73: 117031.
- [18] ZENG J, LIU Y, CHEN W, et al. Glycosyl sulfoxides in glycosylation reactions[J]. Topics in current chemistry, 2018, 376(4): 27.
- [19] CHEN J P, TANG Y, YU B. A mild glycosylation protocol with glycosyl 1-methylimidazole-2-carboxylates as donors[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2021, 30: 4333-4344.
- [20] LIANG H J, MA L X, LI C W, et al. Efficient glycosylation with glycosyl ortho-allylbenzoates as donors[J]. Tetrahedron Letters, 2019, 60(1): 84-87.
- [21] ZHANG Y, GUO J, XU X Y, et al. A practical and scalable synthesis of KR7000 using glycosyl iodide as the glycosyl donor[J]. Journal of Chemical Research, 2021, 45(3/4): 248-252.
- [22] 张改红, 石栋栋, 庞登红, 等. 愈创木酚- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成及其加香应用[J]. 精细化工, 2022, 39(10): 2099-2103+2121.
- ZHANG Gaihong, SHI Dongdong, PANG Denghong, et al. Synthesis of guaiacol- $\beta$ -D-glucopyranoside and its flavoring application[J]. Fine Chemicals, 2022, 39(10): 2099-2103, 2121.
- [23] KUMAR V, TALISMAN I J, BUKHARI O, et al. Dual role of ionic liquids as phase transfer catalyst and solvent for glycosidation reactions[J]. RSC Advances, 2011, 1, 1721–1727.
- [24] 段海波, 解万翠, 姜黎, 等. 玫瑰醇- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷的卷烟增香及缓释作用[J]. 烟草科技, 2019, 52(4): 57-64.
- DUAN Haibo, XIE Wancui, JIANG Li, et al. Application of rhodinol- $\beta$ -D-glycoside in cigarette flavoring and slow aroma-releasing[J]. Tobacco Science & Technology, 2019, 52(4): 57-64.
- [25] 毛多斌, 周强, 牟定荣, 等. 8 种葡萄糖苷配糖体在卷烟主流烟气相物中的转移率测定[J]. 中国烟草学报, 2012, 18(1): 1-5.
- MAO Dduobin, ZHOU Qiang, MOU Dingrong, et al. A study on transfer rates of main pyrolysis products of eight glycosides in mainstream cigarette smoke[J]. Acta Tabacaria Sinica, 2012, 18(1): 1-5.

## Synthesis and transfer rate of thymol- $\beta$ -D-glucopyranoside

ZHANG Gaihong, SHI Dongdong, DU Shuai, XU Hang, XIA Jinhua, BAI Bing, MAO Duobin\*

College of tobacco science and engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China

**Abstract:** [Background] This study aim to improve the thermal stability of thymol by conducting glycosylation research. [Methods] Acetyl bromide- $\alpha$ -D-glucose (I) and thymol (II) were reacted under ionic liquid catalysis to synthesize thymol-2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucoside (III), and compound III was deacetylated to obtain thymol- $\beta$ -D-glucoside (IV). The thermal stability of compound IV was investigated through TG-DTG, its pyrolysis behavior was studied through Py-GC-MS, and the pyrolytic transfer rate of compounds II and IV in the particulate phase of mainstream smoke, as well as the change in transfer rate over time, was researched through GC-MS. [Results] The reaction conditions for the catalytic synthesis of compound III using ionic liquids were as follows: sodium hydroxide aqueous solution as acid binding agent, 1-butyl-3-methyl-bromimidazolium as catalyst, dichloromethane as solvent,  $n$  (I):  $n$  (NaOH)=1:2,  $n$  (I):  $n$  (1-butyl-3-methyl-bromimidazolium)=1:1,  $n$  (I):  $n$  (II)=1:1, reaction time 4 hours, with a yield of 55.1% for compound III. Under the action of sodium methoxide, compound III was deacetylated to obtain the target glucoside IV, with a yield of 80.6%. The structure of the product was confirmed by <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR, IR, and HRMS. The thermal stability of compound IV was superior to that of compound II, and the main pyrolysis products of compound IV at different temperatures were compound II, indicating that the fragrance stability of compound IV was superior to that of compound II. [Conclusion] Thymol- $\beta$ -D-glucoside can improve the drawbacks of thymol and can be used as a thermally stable and fragrance-stable precursor for tobacco flavoring.

**Keywords:** glycosides; thymol- $\beta$ -D-glucoside; thermal stability; pyrolysis; transfer rate

\*Corresponding author. Email: maoduobin@sohu.com