

5-木糖酯类衍生物的合成及其卷烟加香应用

姬小明¹, 刘云², 刘乐¹, 赵铭钦¹

1. 河南农业大学烟草学院, 郑州 450002
2. 宝鸡市烟草公司, 陕西宝鸡 721000

摘要 为了开发新型烟用香料, 将各种挥发性香味酸做成糖酯添加到卷烟中, 并对其卷烟加香效果进行评价。本文以 1,2-O-丙叉基- α -D-呋喃木糖和一系列具有香味的有机酸为原料, 无水碳酸钠和 4-二甲氨基吡啶(4-DMAP)为催化剂, N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)为缩合剂, 经过酯化反应合成出 15 种 5-木糖酯类衍生物, 其中 13 种化合物为新化合物。所有化合物结构均经 IR、¹H NMR、MS 和元素分析得到确证。该 15 种化合物的卷烟加香实验结果表明, 加入各糖酯前体的卷烟评吸结果与对照卷烟相比, 均可使香气质改善, 香气量增加, 达到烟香协调、余味净化、杂气减轻的效果。故合成的 5-木糖酯可以作为香原料应用到卷烟中。

关键词 1,2-O-丙叉基- α -D-呋喃木糖; 乙酸酐; 有机酸; 4-二甲氨基吡啶; 合成

中图分类号 TQ657

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)21-0068-07

Synthesis of 5-xylose Ester Derivatives and Their Application in Cigarette Flavoring

Ji Xiaoming¹, Liu Yun², Liu Le¹, Zhao Mingqin¹

1. College of Tobacco Science, Henan University of Agriculture, Zhengzhou 450002, China
2. Baoji Tobacco Company, Baoji 721000, Shaanxi Province, China

Abstract In order to develop new cigarette flavors, a sensory evaluation is made of cigarettes added with sugar esters, synthesised with some volatilizable organic acids with flavors. Taking 1,2-O-propylidene- α -D-furan xylose and a series of organic acids with flavors as raw materials, exsiccated sodium carbonate and 4-dimethylaminopyridine (4-DMAP) as catalyst, N,N'-dicyclohexyl carbodiimide (DCC) as condensing agent, through the esterification, 15 kinds of 5-xylose ester derivatives were synthesized in which 13 compounds were new ones. All the structures of the compounds were confirmed by IR, ¹H NMR, MS spectra and elemental analysis. The results of tobacco flavoring experiments of these 15 kinds of compounds show that, compared with cigarette control group, adding sugar esters precursor into cigarettes could improve the aroma quality, increase the aroma quantity, harmonize the aroma, clean the after-taste and reduce offensive odor of cigarettes. It is concluded that the synthesised 5-xylose ester derivatives could be used as flavor materials in cigarette flavoring.

Keywords 1,2-O-propylidene- α -D-furan xylose; acetic anhydride; organic acid; 4-dimethylaminopyridine; synthesis

糖酯类化合物应用广泛, 由于其较好的生理活性, 医药上用于抗炎、抗肿瘤、抗病毒等, 且作为前体药物具有较好的疗效^[1-6]; 在食品中由于其较宽的亲水亲油平衡值(HLB)用作

乳化剂、抗氧化剂和保鲜抗菌剂等^[7-9]。

糖酯类是烟叶表面类脂物的主要成分之一, 也是重要的烟叶香气前体物。糖酯类在烟草燃吸过程中可以热解释放出

收稿日期: 2010-03-08; 修回日期: 2010-09-27

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究资助计划项目(2010B150010)

作者简介: 姬小明, 副教授, 研究方向为烟草化学和香精香料研究, 电子信箱: jxm0371@163.com; 赵铭钦(通信作者)教授, 研究方向为烟草化学和香精香料研究, 电子信箱: mqzhao999@tom.com

酸类、醛类、酮类、呋喃类及芳烃类等香味成分。尤其是众多的酸类化合物,对烟叶的香气质量贡献巨大。低级脂肪酸如甲酸、乙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、 β -甲基戊酸、己酸、庚酸等及肉桂酸、糠酸等可以赋予烟气芳香特征,而高级脂肪酸可以调节烟草 pH 值,改进卷烟吸味。但是这些香味物质的挥发性较强,在卷烟的加工、储存过程中容易挥发损失,往往会造成香味损失和相互污染等问题,从而影响卷烟的感官品质^[10-12]。释放型烟用香料在常温常压下没有或具有很小的味道,但当卷烟燃吸时会发生热裂解,均匀释放出香味,释放型烟用香料较传统的香精香料具有较高的释香效率和较低挥发性等优点^[13]。评吸及热裂解结果一致表明糖酯类化合物作为释放型香料比单独加入相应的酸类更能减少刺激性及杂气、提高香气质、改善口感。其中蔗糖酯、葡萄糖酯等的合成和应用已有报道^[14-18]。但是以木糖为原料合成系列木糖酯类烟用香料前体鲜有报道。

糖酯的合成方法目前主要是以浓硫酸、对甲苯磺酸、脂肪酶等为催化剂进行合成,但是前两种合成方法工艺复杂,腐蚀性强,环境污染大,后一种成本太高,难以工业化生产。而缩剂 N,N' -二环己基碳二亚胺(DCC),催化剂 4-二甲氨基吡啶(4-DMAP)对高位阻、低反应活性的底物有较高的活性,反应条件温和、溶剂选择广泛、操作简便、没有副反应的优点。本文根据木糖酯的结构特点,采用 DCC 作缩剂,4-DMAP 作催化剂进行酯化反应,设计合成了一系列新的 5-木糖酯类烟用香料,然后对合成的 5-木糖酯稀释,分别进行加香和香气评价研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

熔点使用 WC-1 型显微熔点仪测定(温度计未校正);红外光谱使用 Pirkin-Elmer 341 型红外分光光度计(KBr 压片)测定;核磁共振谱使用瑞士 Bruker DPX-400 型超导核磁共振仪测定,TMS 为内标;元素分析用 2400 型分析仪测定;质谱用 ZAB-HS 质谱仪。1,2-O-丙叉基- α -D-呋喃木糖按照文献[19]-[22]合成,波谱数据等物理常数与文献相符。试剂均为市售分析纯。红旗渠品牌加料未加香配方烟丝(河南中烟工业公司新郑卷烟厂)。

1.2 1,2-丙叉基-5-木糖酯的合成

1) 木糖酯 2a 的合成:将 1.8g(6.3mmol)硬脂酸和 1.52g DCC(7.4mmol)置于 6mL 二氯甲烷溶液中,搅拌 30min 后,加入 1,2-O-丙叉基- α -D-呋喃木糖 0.5g(2.6mmol)和 DMAP 0.016 g(0.132 mmol)搅拌,DMAP、DCC、有机酸、1,2-O-丙叉基- α -D-呋喃木糖等物质摩尔比为 0.05:2.8:2.4:1,室温搅拌反应 2.0h,TLC 检测反应完毕。加入过量冰醋酸反应 1h,加入冰水终止反应,加入乙酸乙酯萃取,水层用乙酸乙酯萃取 2 次,合并酯层,酯层用饱和 NaHCO_3 水溶液萃取 3 次,饱和 NaCl 水溶液萃取 2 次,洗至无气泡产生,冰水反萃 2 次,无水 Na_2SO_4 干燥。粗产物过滤浓缩,硅胶柱层析[V(石油醚):V(乙

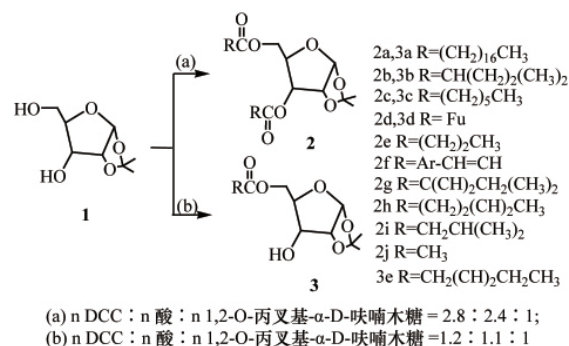


图 1 化合物的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of compounds

酸乙酯)=4:1]分离。得产物为白色蜡状固体(1.63g,89.2%),熔点范围(mp):71~72°C。

2) 木糖酯 2b~2i 的合成:以二氢草莓酸代替硬脂酸,步骤同 2a,得淡黄色透明黏稠液体 2b(0.95g,93.8%)。以正庚酸代替硬脂酸,步骤同 2a,得浅黄色黏稠晶状液体 2c(1.00g,92%)。以呋喃甲酸代替硬脂酸,步骤如 2a,得黄色黏液 2d(0.87g,87.3%)。以正丁酸代替硬脂酸,步骤如 2a,得淡黄色黏稠液体 2e(0.83g,95.6%)。以肉桂酸代替硬脂酸,步骤 2a,得黄色黏稠状液体 2f(1.03g,86.9%)。以草莓酸代替硬脂酸,步骤如 2a,得无色透明黏稠状液体 2g(0.95g,94.2%)。以三己烯酸代替硬脂酸,步骤如 2a,得黄色黏稠液体 2h(0.93g,93%)。以异戊酸代替硬脂酸,步骤如 2a,得无色透明黏稠液体 2i(0.88g,93%)。

3) 木糖酯 2j 的合成:将 1,2-O-丙叉基- α -D-呋喃木糖(1g,5.3mmol)溶于二氯甲烷(12mL)溶液中,加入过量乙酸酐(1.2mL,12.6mmol)和无水碳酸钠(0.4349g,4.1mmol)。摩尔比为 $n_{1,2-O-丙叉基-α-D-木糖} : n_{乙酸酐} : n_{催化剂} = 1 : 2.4 : 0.78$,置于 3 口烧瓶中,电磁搅拌,干燥管保护,滴加完毕后自然升至室温,油浴(60°C),继续搅拌 1h,薄层色谱法(TLC)检测 1,2-O-丙叉基- α -D-木糖反应完毕。蒸干溶剂,水终止反应,乙酸乙酯萃取,水层用乙酸乙酯萃取 2 次,合并酯层用饱和 NaHCO_3 水溶液萃取 3 次,洗至无气泡产生,饱和 NaCl 水溶液萃取 2 次,冰水反萃 2 次,无水 Na_2SO_4 干燥。过滤,蒸干,得淡黄色黏液,放真空干燥箱干燥得纯品 2j(1.34g,92.6%)。波谱数据与文献[23]-[25]一致。

4) 木糖酯 3a 的合成:将硬脂酸(0.823g,2.89mmol)和 DCC(0.651g,3.16mmol)置于 6mL 二氯甲烷溶液中,搅拌 30min,然后加入 1,2-O-丙叉基- α -D-木糖 0.5g(2.6mmol)和 DMAP 0.016 g(0.132 mmol)搅拌,DMAP、DCC、酸、1,2-O-丙叉基- α -D-木糖的物质的量比为 0.05:1.2:1.1:1,室温电磁搅拌反应 2.0h,TLC 检测 1,2-O-丙叉基- α -D-木糖反应完毕。反应结束后加入过量冰醋酸反应 1h,加入冰水终止反应,乙酸乙酯萃取,水层用乙酸乙酯萃取 2 次,合并酯层用饱和 NaHCO_3 水溶液萃取 3 次,饱和 NaCl 水溶液萃取 2 次,洗至无气泡产生,冰水反萃 2 次,无水 Na_2SO_4 干燥。粗产物过滤浓

缩,硅胶柱层析[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=4:1]分离。干燥得产物白色粉末(1.10g,91.6%)。mp:49~50°C(lit^[29] mp:50~51°C)。

5) 木糖酯 3b~3e 得合成:以二氢草莓酸代替硬脂酸,步骤同 3a,得淡黄色透明黏稠状液体 3b(0.71g,94%)。以正庚酸代替硬脂酸,步骤如 3a,得无色黏稠状液体 3c(0.75g,94%)。以咪喃甲酸代替硬脂酸,步骤如 3a,得白色结晶状固体 3d(0.69g,92%)。mp:108~109°C。以二己烯酸代替硬脂酸,步骤如 3a,得白色晶状黏稠液 3e(0.70g,93%)。

1.3 卷烟加香实验

分别取 5-木糖酯 0.01g,用 4mL 95%乙醇溶解后喷洒在 8g 烟丝上,然后在恒温恒湿条件((22±2)°C,相对湿度(65±5)%)下平衡 48h 后将烟丝卷制成烟支,组织专家进行评吸。

用未加糖酯的烟丝卷制成的卷烟作为对照。

2 结果与讨论

2.1 波谱分析

由表 1 可知,在 IR 光谱中,在 1711~1750cm⁻¹ 区域均出现 C=O 的强吸收峰。在 2851~2991cm⁻¹ 和 1374~1388cm⁻¹ 两个区域出现 C—H 的吸收峰,在 1015~1090cm⁻¹ 区域出现 C—O 伸缩振动的吸收峰。在 1582 和 1478cm⁻¹ 附近出现咪喃环骨架的伸缩振动。

由表 2 可知,质谱的实测值与理论值误差不超过 1,元素分析数据的也在误差范围之内,由此可以确定每个化合物的结构,即为所需要合成的糖酯。

表 1 5-木糖酯类衍生物的 IR 分析
Table 1 IR of 5-xylose ester derivatives

编号	ν_{OH}, ν_{COO}	ν_{CH_2CH}	ν_{C-H}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	δ_{C-H}	ν_{COC}
2a	3460	—	2918, 2851	1739	1645, 1469	1376	1102, 1078, 1030
2b	—	—	2963, 2875	1742	1462	1380	1077, 1024
2c	3467	—	2932, 2858,	1746	1649, 1455	1378	1075, 1024
2d	—	3290, 3142	—	1731	1602, 1455	1374	1065, 1028
2e	3300	—	2967, 2877	1745	1626, 1580	1389	1016
2f	3429	3029	—	1720	1641, 1598	1384	1074, 1047
2g	—	3295	2969, 2878	1718	1536, 1457	1380	1023
2h	3368	—	2934, 2856	1738	1646, 1452	1375	1074, 1017
2i	—	—	2963, 2875	1744	1468	1374	1074, 1050, 1022
2j	3468, 3347	—	2921, 2851	1740	1657, 1471	1378	1073, 1026
2k	3477	—	2991, 2941	1750	1638	1376	1050
3a	3440	—	2920, 2850	1734	1638	1374	1091, 1071
3b	3467	—	2963, 2875	1737	1461	1378	1075, 1015
3c	3404	—	2933, 2859	1738	1638, 1455	1376	1074, 1017
3d	3417	3142	—	1722	1626, 1478	1374	1086, 1021
3e	3488	—	2955, 2871	1711	1654, 1464	1388	1070

表 2 5-木糖酯类衍生物的 MS 和元素分析
Table 2 MS and elemental analysis of 5-xylose ester derivatives

编号	分子式	MS(m/z)	元素分析
2a	C ₄₄ H ₈₂ O ₇	理论值:[M+CH ₃ OH+3H] ⁺ 757.7, 测定值:758.6; 理论值:[M+H ₂ O+C ₄ H ₉] ⁺ 797.7, 测定值:797.4	理论值:C 73.08, H 11.43, O 15.49; 测定值:C 73.01, H 11.45, O 15.48
2b	C ₂₀ H ₃₄ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 409.2, 测定值:409.3	理论值:C 62.15, H 8.87, O 28.98; 测定值:C 62.08, H 8.85, O 28.92
2c	C ₂₂ H ₃₈ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 437.2, 测定值:437.5; 理论值:[M+K] ⁺ 453.2, 测定值:453.4	理论值:C 63.74, H 9.24, O 27.02; 测定值:C 63.70, H 9.19, O 27.05
2d	C ₁₈ H ₁₈ O ₉	理论值:[M+Na] ⁺ 401.1, 测定值:400.7; 理论值:[M+K] ⁺ 417.1, 测定值:416.7	理论值:C 57.14, H 4.80, O 38.06; 测定值:C 57.15, H 4.82, O 38.08
2e	C ₁₆ H ₂₆ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 353.2, 测定值:352.7	理论值:C 58.17, H 7.93, O 33.90; 测定值:C 58.12, H 7.86, O 33.85
2f	C ₂₆ H ₂₆ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 473.2, 测定值:472.9; 理论值:[M+K] ⁺ 489.2, 测定值:488.8	理论值:C 69.32, H 5.82, O 24.86; 测定值:C 69.30, H 5.85, O 24.88

续表

编号	分子式	MS(m/z)	元素分析
2g	C ₂₀ H ₃₀ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 405.2, 测定值:405.3; 理论值:[M+K] ⁺ 421.2, 测定值:421.2	理论值:C 62.81, H 7.91, O 29.28; 测定值:C 62.78, H 7.85, O 29.24
2h	C ₂₀ H ₃₀ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 405.19, 测定值:405.4; 理论值:[M+K] ⁺ 421.16, 测定值:421.3	理论值:C 62.81, H 7.91, O 29.28; 测定值:C 62.80, H 7.86, O 29.25
2i	C ₁₈ H ₃₀ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 381.2, 测定值:380.8; 理论值:[M+K] ⁺ 397.2, 测定值:396.8	理论值:C 60.32, H 8.44, O 31.25; 测定值:C 60.28, H 8.40, O 31.23
2j	C ₃₆ H ₆₆ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 633.5, 测定值:633.5; 理论值:[M+K] ⁺ 649.4, 测定值:649.5	理论值:C 70.78, H 10.89, O 18.33; 测定值:C 70.82, H 10.86, O 18.20
2k	C ₁₂ H ₁₈ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 297.1, 测定值:296.5; 理论值:[M+K] ⁺ 313.1, 测定值:312.5	理论值:C 52.55, H 6.62, O 40.83; 测定值:C 52.48, H 6.60, O 40.81
3a	C ₂₆ H ₄₈ O ₆	理论值:[M-CO+Na] ⁺ 451.2, 测定值:451.1; 理论值:[M+Na] ⁺ 479.3, 测定值:479.1	理论值:C 68.38, H 10.59, O 21.02; 测定值:C 68.36, H 10.58, O 21.06
3b	C ₁₄ H ₂₄ O ₆	理论值:[M+Na] ⁺ 311.15, 测定值:311.2; 理论值:[M+K] ⁺ 327.12, 测定值:327.2	理论值:C 58.32, H 8.39, O 33.29; 测定值:C 58.30, H 8.36, O 33.28
3c	C ₁₅ H ₂₆ O ₆	理论值:[M+Na] ⁺ 325.16, 测定值:325.3; 理论值:[M+K] ⁺ 341.14, 测定值:341.2	理论值:C 59.58, H 8.67, O 31.75; 测定值:C 59.50, H 8.62, O 31.78
3d	C ₁₃ H ₁₆ O ₇	理论值:[M+Na] ⁺ 307.1, 测定值:306.6; 理论值:[M+K] ⁺ 323.1, 测定值:322.5	理论值:C 54.93, H 5.67, O 39.40; 测定值:C 54.95, H 5.71, O 39.43
3e	C ₁₄ H ₂₂ O ₆	理论值:[M+Na] ⁺ 309.13, 测定值:309.2; 理论值:[M+K] ⁺ 325.11, 测定值:325.1	理论值:C 58.73, H 7.74, O 33.53; 测定值:C 58.68, H 7.72, O 33.50

由表 3 可知,在 ¹H NMR 谱图中,δ6.47~7.59 的双重峰为呋喃环上氢的吸收峰;在 δ7.36~7.71 之间出现芳氢的多重吸收峰;在 δ4.07~6.04 之间出现糖环上 H 的吸收峰,糖环上 6 个氢的位置较难分辨,由化合物 3a 的 C-H cosy 图谱可以确

定单糖酯的化学位移值从高场到低场顺序为 H-3、H-5a、H-4、H-5b、H-2、H-1。而双糖酯由于受糖环上 3 位取代基的影响导致 H-3 的化学位移值变大,从而使糖环上 6 个氢的化学位移顺序发生变化,从高场到低场位移顺序变为 H-5a、H-

表 3 5-木糖酯类衍生物的 ¹H NMR(化学位移, δH, ppm)数据表Table 3 ¹H NMR of 5-xylose ester derivatives

编号	糖环骨架	保护基团	分枝碳链
2a	4.19 (dd, 1H, H-5a), 4.27 (dd, 1H, H-5b), 4.49 (d, 1H, H-4), 4.51 (d, 1H, H-2), 5.26 (d, 1H, H-3), 5.94 (d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CH ₃), 1.53(s, 3H, CH ₃)	0.88 (t, 6H, 2CH ₂ CH ₃), 1.25 (m, 56H, 28CH ₂), 1.62 (m, 4H, 2β-CH ₂), 2.32 (m, 4H, 2α-CH ₂)
2b	4.22 (dd, 1H, H-5a), 4.24 (dd, 1H, H-5b), 4.47 (d, 1H, H-4), 4.51 (m, 1H, H-2), 5.26 (t, 1H, H-3), 5.93 (d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CCH ₃), 1.53(s, 3H, CCH ₃)	0.89 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 0.92 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.14 (d, 6H, 2CHCH ₃), 1.30 (m, 4H, 2β-CH ₂), 1.36 (m, 2H, α-CH ₂), 1.64 (m, 2H, α-CH ₂), 2.47 (m, 2H, 2CH)
2c	4.19 (dd, 1H, H-5a), 4.27 (dd, 1H, H-5b), 4.49 (d, 1H, H-4), 4.51 (dd, 1H, H-2), 5.26 (d, 1H, H-3), 5.94 (d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CCH ₃), 1.53(s, 3H, CCH ₃)	0.89 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 0.92 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.14 (d, 6H, 2CHCH ₃), 1.30 (m, 4H, 2β-CH ₂), 1.36 (m, 2H, α-CH ₂), 1.64 (m, 2H, α-CH ₂), 2.47 (m, 2H, 2CH)
2d	4.52 (dd, 1H, H-5a), 4.55 (dd, 1H, H-5b), 4.66 (m, 1H, H-4), 4.68 (m, 1H, H-2), 5.51 (d, 1H, H-3), 6.02 (d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CH ₃), 1.54(s, 3H, CH ₃)	6.47 (d, H, CH), 6.51 (d, 1H, CH), 7.17 (d, 1H, CH), 7.20 (d, 1H, CH), 7.55 (d, 1H, CH), 7.58 (d, 1H, CH)
2e	4.20 (dd, 1H, H-5a), 4.28 (dd, 1H, H-5b), 4.50 (d, 1H, H-4), 4.52 (d, 1H, H-2), 5.27 (d, 1H, H-3), 5.94 (d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CH ₃), 1.53(s, 3H, CH ₃)	0.92 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 0.96 (t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.65 (m, 4H, 2β-CH ₂), 2.32 (m, 4H, 2α-CH ₂)
2f	4.44 (dd, 1H, H-5a), 4.50 (dd, 1H, H-5b), 4.65 (d, 1H, H-4), 4.67 (d, 1H, H-2), 5.45 (d, 1H, H-3), 6.04 (d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CH ₃), 1.57(s, 3H, CH ₃)	6.43 (dd, 2H, CH=CH), 7.36~7.52 (m, H, Ar-H), 7.71 (dd, 2H, Ar-CH=CH)

续表

编号	糖环骨架	保护基团	分枝碳链
2g	4.32(s, 1H, H-5a), 4.34(s, 1H, H-5b), 4.56(d, 1H, H-4), 4.60(d, 1H, H-2), 5.34(d, 1H, H-3), 5.98(d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CCH ₃), 1.54(s, 3H, CCH ₃)	1.03(t, 6H, 2CH ₂ CH ₃), 1.81(s, 6H, 2CH ₃), 2.19(t, 6H, 2CH ₂ CH ₃), 6.76(t, 2H, 2CH)
2h	4.13(d, 1H, H-5a), 4.19(m, 1H, H-5b), 4.26(m, 1H, H-4), 4.51(dd, 1H, H-2), 4.55(d, 1H, H-3), 5.92(d, 1H, H-1)	1.31(s, 3H, CCH ₃), 1.50(s, 3H, CCH ₃)	0.99(t, 6H, 2CH ₂ CH ₃), 2.05(m, 4H, 2β-CH ₂), 2.89(dd, 2H, α-CH ₂), 3.07(dd, 2H, α-CH ₂), 5.50(m, 2H, CH=CH), 5.61(m, 2H, CH=CH)
2i	4.21(dd, 1H, H-5a), 4.25(dd, 1H, H-5b), 4.48(d, 1H, H-4), 4.50(m, 1H, H-2), 5.26(d, 1H, H-3), 5.92(d, 1H, H-1)	1.31(s, 3H, CCH ₃), 1.52(s, 3H, CCH ₃)	0.94(s, 3H, CH ₃), 0.95(s, 3H, CH ₃), 0.96(s, 3H, CH ₃), 0.97(s, 3H, CH ₃), 2.09(m, 2H, CH), 2.21(t, 4H, 2CH ₂)
2j	4.19(dd, H, H-5a), 4.27(dd, H, H-5b), 4.49(d, H, H-4), 4.51(d, H, H-2), 5.26(d, H, H-3), 5.93(d, H, H-1)	1.32(s, 3H, CH ₃), 1.53(s, 3H, CH ₃)	0.88(t, 6H, CH ₂ CH ₃), 1.25(m, 40H, 20CH ₂), 1.60(m, 4H, 2β-CH ₂), 2.32(m, 4H, 2α-CH ₂)
2k	4.16(dd, 1H, H-5a), 4.26(dd, 1H, H-5b), 4.47(d, 1H, H-4), 4.50(d, 1H, H-2), 5.22(d, 1H, H-3), 5.92(d, 1H, H-1)	1.29(s, 3H, CCH ₃), 1.50(s, 3H, CCH ₃)	2.05(s, 3H, CH ₃), 2.07(s, 3H, CH ₃)
3a	4.09(d, 1H, H-3), 4.14(dd, 1H, H-5a), 4.24(d, 1H, H-4), 4.53(s, 1H, H-5b), 4.56(dd, 1H, H-2), 5.92(d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CH ₃), 1.52(s, 3H, CH ₃)	0.88(t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.25(m, 28H, 14CH ₂), 1.62(t, 2H, β-CH ₂), 2.35(t, 2H, α-CH ₂), 3.15(s, 1H, OH)
3b	4.08(s, 1H, H-3), 4.14(dd, 1H, H-5a), 4.23(m, 1H, H-4), 4.54(dd, 1H, H-5b), 4.57(dd, 1H, H-2), 5.93(d, 1H, H-1)	1.33(s, 3H, CCH ₃), 1.52(s, 3H, CCH ₃)	0.91(t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.16(d, 3H, CHCH ₃), 1.32(m, 2H, β-CH ₂), 1.34(m, H, α-CH ₂), 1.80(m, H, α-CH ₂), 2.51(dd, H, CH), 3.31(s, 1H, OH)
3c	4.10(d, 1H, H-3), 4.15(dd, 1H, H-5a), 4.25(m, 1H, H-4), 4.52(s, 1H, H-5b), 4.55(dd, 1H, H-2), 5.93(d, 1H, H-1)	1.32(s, 3H, CCH ₃), 1.50(s, 3H, CCH ₃)	0.89(t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.28(m, 6H, 3CH ₂), 1.62(m, 2H, β-CH ₂), 2.34(m, 2H, α-CH ₂), 3.19(s, 1H, OH)
3d	4.26(dd, 1H, H-3), 4.38(dd, 1H, H-5a), 4.41(d, 1H, H-4), 4.59(m, 1H, H-5b), 4.74(m, 1H, H-2), 5.96(d, 1H, H-1)	1.33(s, 3H, CH ₃), 1.51(s, 3H, CH ₃)	3.24(t, 1H, OH), 6.54(dd, 1H, CH), 7.26(m, 1H, CH), 7.62(dd, 1H, CH)
3e	4.17(d, 1H, H-3), 4.23(dd, 1H, H-5a), 4.31(d, 1H, H-4), 4.54(dd, 1H, H-5b), 4.60(d, 1H, H-2), 5.95(d, 1H, H-1)	1.31(s, 3H, CH ₃), 1.50(s, 3H, CH ₃)	0.94(t, 3H, CH ₂ CH ₃), 1.51(m, 2H, β-CH ₂), 2.19(m, 2H, α-CH ₂), 5.85(m, 1H, CH=CH), 7.03(m, 1H, CH=CH)

5b、H-3、H-2、H-4、H-1。

2.2 反应条件和产率分析

通过反应结果(见表4)可总结出一般规律,对于同样的酸类,单酯的产率高于双酯,这与糖环上5位羟基的活性大于3位羟基活性有关;由于空间位阻的差异导致长链的硬脂酸、咪喃甲酸及肉桂酸的产率低于短链的乙酸、正丁酸、异戊酸等。加入酸等量的条件下,单酯的产率高于双酯的产率。生成双酯的最佳配比为 DMAP:DCC: 有机酸:1,2-O-丙叉基-α-D-咪喃木糖等物质的摩尔比为 0.05:2.8:2.4:1, 而单酯在 DMAP:DCC: 酸:1,2-O-丙叉基-α-D-咪喃木糖等物质的摩尔比为 0.05:1.2:1.1:1 的条件下反应可以得到满意的结果。由于 DCC 在空气中易于氧化变质,故 DCC 的加入也应过量。另外,初始反应时应先让 DCC 与有机酸搅拌使之充分生成中间体酸酐使有机酸活化,然后加入糖及催化剂,这比把原料一起加入开始反应效果更好,反应速度加快,反应产率更高。

表4 反应的产率

Table 4 Yield of each reaction

编号	2a	2b	2c	2d	2e
收率	89.2%	93.8%	92.0%	87.3%	95.6%
编号	2f	2g	2h	2i	2j
收率	86.9%	94.2%	93.0%	93.0%	92.6%
编号	3a	3b	3c	3d	3e
收率	91.6%	94.0%	94.0%	92.0%	93.0%

2.3 卷烟加香结果分析

卷烟加香结果和卷烟评吸标准(表5、表6)表明,同类糖酯加入量一样时二酯的加香效果优于单酯。2c、3c、2e、2j 加香效果不明显,2a、3a、3b、3e 可以作为调味烟用香料使用,2b、2d、2f、2g、2h、2i、3d 加香效果最好,可以作为增香烟用香料使用。加入各糖酯前体的卷烟评吸结果与对照卷烟相比,可使

香气质改善,香气量增加,达到烟香协调、余味净化、杂气减轻的效果。挥发性强的酸一般作为表香香精应用于卷烟香精,且有些酸用量过大会产生滞舌、涩口等缺陷;而合成的木糖酯类衍生物在常温常压下基本没有味道,但当卷烟燃吸时

才会发生热裂解,均匀释放出香味,较传统的香精香料具有较高的释香效率和较低挥发性等优点,可以作为加料香精来使用,因此,合成的5-木糖酯作为烟用香料的应用前景良好。

表 5 卷烟评吸结果

Table 5 Results of application in cigarettes flavoring

样品	香型	香气质 (9)	香气量 (9)	浓度 (9)	柔细度 (9)	余味 (9)	杂气 (9)	刺激性 (9)	劲头 (9)	燃烧性 (9)	灰色 (9)	总分	特点	用途
对照	中	6	5.5	5.5	6.5	6.5	6.5	6.5	中	7	7	57	无	填充
2a	中偏浓	6	5.5	6	7	7	7.5	7.5	中	7.5	7	61	短少	填充
2b	中偏浓	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7	7.5	中	7.5	7	66.5	细腻	增香
2c	中偏浓	6.5	7	6	7	7	6.5	7	中	7.5	7	61.5	短少	填充
2d	中偏浓	7.5	7.5	7.5	7.5	8	7.5	7.5	中	7.5	7	67.5	口感好	增香
2e	中偏浓	6.5	7	6	6.5	6.5	6	7.5	中	7.5	7	60.5	短少	填充
2f	中偏浓	7.5	7.5	6.5	7.5	8	7.5	7.5	中	7.5	7	66.5	醇厚	增香
2g	中偏浓	7.5	7	6.5	7.5	7.5	7.5	7	中	7.5	7	65	纯净	增香
2h	中偏浓	7.5	7	6	7.5	7.5	7.5	7.5	中	7.5	7	65	柔和	增香
2i	中偏浓	8	7.5	7	7.5	8	8	8	中	7.5	7	68.5	香气质好	增香
2j	中偏浓	6	6	6	7.5	7	7	6	中	7.5	7	60	刺激性大	填充
3a	中偏浓	6	5.5	5.5	6.5	7	7.5	7	中	7.5	7	59.5	短少	填充
3b	中偏浓	7	6.5	6.5	7.5	7	7.5	7.5	中	7.5	7	64	细腻	增香
3c	中偏浓	6.5	7	6	6.5	6.5	7	7.5	中	7.5	7	61.5	短少	填充
3d	中偏浓	7.5	7	6	7.5	7.5	7	7.5	中	7.5	7	64.5	淡薄	增香
3e	中偏浓	7.5	7	6	7	7	6.5	7	中	7.5	7	62.5	短少	调味

表 6 卷烟评吸标准

Table 6 Standards of application in cigarette flavoring

香气质(A)			香气量(B)			浓度(C)			柔细度(D)			余味(E)			杂气(F)		
好	中	差	足	中等	少	浓	中等	淡	细腻	中等	较粗糙	纯净	中等	差	小	中等	大
9~8	7~3	2~1	9~8	7~3	2~1	9~7	6~4	3~1	9~7	6~4	3~1	9~7	6~4	3~1	9~7	6~4	3~1
刺激性(G)			燃烧性(H)			灰色(I)			突出特点			劲头(J)			用途		
小	中	大	好	中等	差	白	灰	黑灰	香气质尚可,口感尚可,口感好,细腻,柔和,无			大	中等	小	增香,调味,填充,限用		
9~7	6~4	3~1	7	5	3	7	5	3									

3 结论

以 1,2-O-丙叉基- α -D-呋喃木糖和有香味的有机酸为原料,经过酯化反应合成出 15 种 5-木糖酯类衍生物,其中 13 种化合物为新化合物。经过 IR、¹H NMR、MS 和元素分析等方法证实了结构,初步的卷烟加香实验证明加香效果良好。

参考文献 (References)

- [1] 臧洪俊,李正名,倪长春,等.水杨酸类糖酯化合物的合成及其生物活性[J].高等学校化学学报,2006,27(10):1877-1880.
Zang Hongjun, Li Zhengming, Ni Changchun, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(10): 1877-1880.
- [2] 赵瑾,宋金勇,王超杰.4-N-茄呢基氨基苯甲酸糖酯的合成[J].有机化学,2003,23(7):714-716.
Zhao Jin, Song Jinyong, Wang Chaojie. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2003, 23(7): 714-716.
- [3] 陈洪,谢建英,黄思庆.有抗病毒活性的苯并咪唑苯氧乙酸乳糖酯的催化合成[J].化学研究与应用,2005,17(6):799-801.
Chen Hong, Xie Jianying, Huang Siqing. *Chemical Research and Application*, 2005, 17(6): 799-801.
- [4] 陈志刚,宗敏华,顾振新.离子液体中糖酯类化合物的酶法合成[J].有机化学,2007,27(11):1448-1452.
Chen Zhigang, Zong Minhua, Gu Zhenxin. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(11): 1448-1452.
- [5] 党奎峰,陈超越,殷小秋,等.芳维 A 酸糖酯的合成与结构表征 [J].精细化工中间体,2005,35(6):32-34.
Dang Kuifeng, Chen Chaoyue, Yin Xiaoqiu, et al. *Fine Chemical Intermediates*, 2005, 35(6): 32-34.
- [6] 刘明国,童开发,罗光富,等.PTC 法合成 5-芳基-2-呋喃甲酸四乙酰葡萄糖酯[J].有机化学,2000,20(2):198-201.
Liu Mingguo, Tong Kaifa, Luo Guangfu, et al. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2000, 20(2): 198-201.

- [7] 李霞. 有机相脂肪酶催化合成葡萄糖酯的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.
Li Xia. Research on Lipase-catalyzed synthesis of organic esters of glucose[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [8] 聂凌鸿, 周如金, 宁正祥. 反丁烯二酸蔗糖甲酯合成及乳化特性研究 [J]. 食品工业科技, 2007, 28(10): 200-203.
Nie Linghong, Zhou Rujin, Ning Zhengxiang. *Science and Technology of Food Industry*, 2007, 28(10): 200-203.
- [9] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 236.
Wang Ruixin. Tobacco chemistry [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2006: 236.
- [10] 赵铭钦, 姬小明, 李元实. 卷烟调香学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 220-229.
Zhao Mingqin, Ji Xiaoming, Li Yuanshi. *Cigarette perfumer science*[M]. Beijing: Science Press, 2008: 220-229.
- [11] Severson R F, Arrendale R F, Chortyk O T. Isolation and characterization of the sucrose esters of the cuticular waxes of green tobacco leaf[J]. *J Agric Food Chem*, 1985, 33(5): 870.
- [12] Severson R F, Johnson A W, Jackson D M. Quantitation of the major cuticular components from green leaf of diferent tobacco types [J]. *J Agric Food Chem*, 1984, 32(3): 566-570.
- [13] 朱海军. 几类烟用潜香化合物的合成及应用研究 [D]. 昆明: 云南大学, 2004.
Zhu Haijun. Synthesis and application of Several types of compounds with potential flavour[D]. Kunming: Yunnan University, 2004.
- [14] Chuman T, Noguchi M. Acidic aroma constituents of Tuskish tobacco [J]. *Agric Biol Chem*, 1977, 41: 1021-1030.
- [15] Matsushima S, Ishguro S, Sugawara S. Composition studies on some varieties of tobacco and their smoke [J]. *Beitr Tabakfor Int*, 1979, 10: 31-38.
- [16] Garegg P J, Stefan Oscarson, Helena Ritzen. Partially esterified sucrose derivatives: Synthesis of 6-acetyl-2,3,4-tri-O-[(S)-3-methylpentanoyl] sucrose, a naturally occurring flavour precursor of tobacco [J]. *Carbohydrate Research*, 1988, 181: 89-96. doi: 10.1016/0008-6215(88)84025-4.
- [17] 杨华武, 谭新良, 黎艳玲, 等. 2, 3, 4, 6-葡萄糖四异戊酸酯的合成及其在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2006(11): 32-34.
Yang Huawu, Tan Xinliang, Li Yanling, et al. *Tobacco Science & Technolog*, 2006(11): 32-34.
- [18] 曾世通, 李鹏, 胡军. 低级脂肪酸多元醇混合酯的合成及其在烟草中的加香评价[J]. 烟草科技, 2009, (3):33-39.
Zeng Shitong, Li Peng, Hu Jun. *Tobacco Science & Technology*, 2009 (3): 33-39.
- [19] 彭涛. 以木糖为原料的药物中间体合成及相关反应研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2008.
Peng Tao. Study of synthesis of drug intermediates and related reaction from xylose[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2008.
- [20] 陈怡欣. 3-脱氧-1,2-O-异丙叉-D-呋喃木糖的合成 [D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
Chen Yixin. Synthesis of 3-deoxy-1,2-O-isopropylidene-D-xylose[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2008.
- [21] Nicolaou K C, Daines R A, Uenishi J. Total synthesis of amphoteronolide B and amphotericin B.1. Strategy and stereocontrolled construction of key building blocks[J]. *Am Chem Soc*, 1988, 110: 4672-4685.
- [22] Nicolaou K C, Daines R A, Uenishi J. Total synthesis of amphoteronolide B[J]. *Am Chem Soc*, 1987, 109: 2208-2210.
- [23] More J D, Campbell M G. Reaction of acetylated carbohydrates with trimethylaluminum: Concise synthesis of 1, 2-O-isopropylidene D-ribofuranose[J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50(22): 2617-2619.
- [24] Yoshiharu I, Nobuo S, Masao S. Regioselective O-deacylation of fully acylated glycosides and 1, 2-O-isopropylidenealdofuranose derivatives with hydrazme hydrate[J]. *Carbohydrate Research*, 1981, 97: 51-79.
- [25] Wu Q P, Zhou M X, Xi X D. A facile one-pot procedure for the transformation of acetamides into diacetates catalyzed with Bi (OTf)₃ · xH₂O[J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(17): 2714-2717.
- [26] Giuseppe F, Douglas B S, Evgeny N V. Enzyntic solvent-free synthesis of sugar Acetal fatty acid esters [J]. *Enzyme Microb Techn*, 1991, 13 (10): 796-802.

(责任编辑 王芷)

·学术动态·

“第十三届国际体视学大会”征文



由国际体视学会主办, 中国体视学学会承办的“第十三届国际体视学大会”将于 2011 年 10 月 19—23 日在北京召开。

会议主题: 交流体视学理论方法和体视学应用领域的最新研究成果。

征文内容: 体视学方法: Stereology; Geometrical and Topological tools; Main mathematical and physical transforms; Mathematical Morphology; Stochastic geometry; Spatial Statistics; Space-time dynamics; Pattern analysis; Texture evaluation; Fractals; Image enhancement; 3D reconstruction; Colour images。

体视学应用: Micro- and nano-structures, Biology and Medicine, Biotechnology, Agriculture, Materials Tomography, X-ray Scanner, PET-scan..., High Resolution Imaging in Remote Sensing; Vision, industrial control, real time aspects, electronic architectures; Microelectronics; Secure Information Systems。

全文截止时间: 2011 年 7 月 15 日。

联系方式: 清华大学工物系刘卿楼 211 室中国体视学学会秘书处 (100084); 电话: 010-62776336; 电子信箱: tscss@mail.tsinghua.edu.cn。

会议网站: <http://www.tscss.org>。