

2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷 的合成及香气研究

刘红霞, 胡卫兵, 冯 骅, 余爱农
(湖北民族学院化学与环境工程学院 湖北 恩施 445000)

摘 要:以硫代硫酸钠、1,4-二氯丁烷和苯甲醛为原料,用Bunte Salts法,经过一步操作合成了2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷,其收率为60%。实验表明,当1,4-二氯丁烷与硫代硫酸钠以等摩尔投料时,可减少盐酸用量,并能避免单质硫的析出而影响分离提纯。用IR、¹HNMR、MS证实了目标化合物结构,并对2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷的香气进行了鉴定,结果表明2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷具有浓郁的葱蒜气味,其阈值在水中为 0.24×10^{-6} ,在植物油中为 15.00×10^{-6} 。

关键词:Bunte Salts法;合成;2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷;香气

Study on the Synthesis of 2-methyl-2-phenyl-1,3-dithiacycloheptane and Its Odour

LIU Hong-xia, HU Wei-bing, FENG Fu, YU Ai-nong
(School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract: 2-methyl-2-phenyl-1,3-dithiacycloheptane were prepared through the benzenemethylal with Bunte's Salts prepared from 1,4-dichlorobutane and sodium thiosulfate. The yield of 2-methyl-2-phenyl-1,3-dithiacycloheptane is 60%. The optimum molar ratio of 1,4-dichlorobutane and sodium thiosulfate was 1:1. The structure of 2-methyl-2-phenyl-1,3-dithiacycloheptane were characterized by IR, ¹HNMR, MS. The odour of 2-methyl-2-phenyl-1,3-dithiacycloheptane was identified, and the result showed that its odour is intense onion and garlic fragrance. The threshold of 2-methyl-2-phenyl-1,3-dithiacycloheptane is $(0.24 \sim 0.35) \times 10^{-6}$ in water and $(15.00 \sim 23.40) \times 10^{-6}$ in vegetable oil.

Key words: Bunte Salts; synthesis; 2-methyl-2-phenyl-1,3-dithiacycloheptane; odour

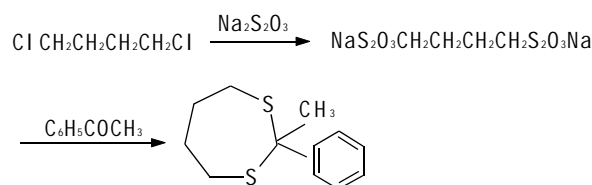
中图分类号: O624.7; TQ651.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)10-0236-03

环状多硫化物大多具有葱蒜香气,香气浓烈,阈值较低,稀释后具有不同风格,是一种具有开发潜力的新型香料。尽管环状多硫化物在许多天然产物中已被发现,如香菇^[1]、牛肉汤^[2]、豆类植物^[3]、红色海藻^[4]等,但从天然物质中提取的过程繁琐,产率也很低。虽然国内外关于1,3-二硫环庚烷类化合物的合成已有大量报道^[5~7],但是反应条件较苛刻,一般都在-18到-78之间,而且一种方法只能合成一种物质。孙宝国等^[8]以硫酸二甲酯为原料,用Bunte Salts合成了甲基(糠基)二硫,该制备方法已申请国家发明专利。目前,Bunte Salts法主要用于合成开链的多硫醚类香料^[9]和缩硫醛类香料^[10],作者用此法合成了1,3-二硫环己烷系列衍生物^[11]。尚未见文献报道用于2-甲基-2-苯基-1,3-二硫

环庚烷的合成。本文采用Bunte Salts法^[11]合成了2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷,产品为接近无色的具有葱蒜香的液体,因其有葱蒜香气,在香料工业方面的应用前景是显而易见的。Bunte Salts法采用卤代烃、硫代硫酸钠和醛(或酮)为基本原料,经过一步操作合成目标化合物,方法简单,操作步骤少,反应时间短,产率较高。合成路线如下。



收稿日期: 2006-06-28

基金项目: 国家民委重点科研项目(200145); 湖北省教育厅重点项目(2003A007)

作者简介: 刘红霞(1978-),女,讲师,研究方向为有机合成及功能材料。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

1, 4-二氯丁烷、五水硫代硫酸钠均为化学纯试剂, 苯甲醛、无水乙醇均为分析纯试剂。XL-400 型核磁共振仪 美国 Varian 公司; TMS 内标, CDCl_3 为溶剂; AVA TAR360 型红外光谱仪 美国 Nicolet 仪器公司, 液膜法; Trace MS 型质谱仪 美国 Finningan 公司, 快离子轰击。

1.2 目标化合物的合成

在 250ml 三口烧瓶中加入 24.8g(0.1mol) 五水硫代硫酸钠和 40ml 蒸馏水, 使溶解。再加入 12.8g(0.1mol) 1, 4-二氯丁烷和 40ml 无水乙醇, 装上搅拌器、回流冷凝管和温度计。在 40~45℃ 下搅拌反应。反应过程中取少量溶液滴加浓盐酸, 观察是否析出硫。直到无硫析出, 反应约需 6h。蒸馏除去 80℃ 以下的馏分。冷却, 加入与馏出液等体积的蒸馏水, 再向此制得的 Bunte 盐溶液中加入苯甲醛 (0.075mol) 和 1.0ml 浓盐酸, 回流 9h。反应液冷却至室温。用 100ml 蒸馏水稀释, 得到下层乳状液。萃取后用无水 CaCl_2 干燥, 剩余液体减压蒸馏, 收集馏分, 产品几乎为无色液体。

1.3 目标化合物的波谱数据

a: 2-甲基-2-苯基-1, 3-二硫环庚烷

IR(cm^{-1}): 2890, 2920(C-H); 1600, 1585, 1495(苯环骨架振动); 1380(-CH_3); 1230, 1090, 1050(C-C); 720, 695(苯环 C-H); 590(C-S), 无羟基特征吸收峰。

$^1\text{H NMR}$ (δ): 7.30(s, 5H); 1.16(m, 4H); 0.96(s, 3H)。

MS(m/z , %): 224(M^+ , 14.59); 209(25.00); 168(48.11); 134(17.22); 120(8.11); 106(40.45); 88(17.00); 78(9.87); 74(10.24); 60(100.00); 46(19.89); 45(57.28)。

由 IR 数据知, 1050、1090、1230 cm^{-1} 中等强度吸收峰为环庚烷的骨架振动; 2890、2920 cm^{-1} 强吸收峰为环上碳氢(C-H)伸缩振动吸收, 590 cm^{-1} 中等强度吸收峰为环庚烷上碳硫键(C-S)的伸缩振动吸收。

由 $^1\text{H NMR}$ 数据知, 环上的氢分为三类, 它们分别是化学位移为 7.30 的 5 个氢, 化学位移为 1.16 的 4 个氢、化学位移为 0.96 的 3 个氢。环上 $\text{CH}_2\text{-S}$ 键和 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ 键中间的氢, 其核磁信号峰基本符合 $n+1$ 规律, 没有发生其它偶合裂分情况, 只是化学位移受 S 的吸电子诱导作用, 信号峰向低场移动, 化学位移值增大。

MS 数据表明, 分子离子峰为 224 与目标化合物的

分子量一致, 这类脂环多硫烃先从硫原子处断开, 易发生 H 重排, 再裂分为碎片离子, 易得到 $[\text{M-SH}]^+$ 、 $[\text{M-CH}_2\text{S}]^+$ 、 $[\text{M-C}_n\text{H}_{2n}]^+$ 、 $[\text{M-S}_n]^+$ 离子峰。 $[\text{CH}_2\text{S}]^+$ 离子的形式是较小环离子的主要裂分过程, 也是主要的碎片离子, 故总存在 m/z 46 的离子峰。从以上 IR, $^1\text{H NMR}$ 和 MS 的数据可以确定目标化合物的结构。同时, 化合物的 IR 图中无羟基吸收峰, 也说明反应进行得较完全。

1.4 目标化合物的理化性质

表 1 化合物的理化性质

Table 1 Physical character of compound

产率(%)	状态	香味	熔点($^{\circ}\text{C}$)(101.325kPa)
60	无色液体	葱蒜味	118~120

1.5 目标化合物的生物活性鉴定

1.5.1 目标化合物的香气鉴定

以 40 人为鉴定小组, 选择姜、葱、蒜、香菇、煎鸡蛋、熟香肠、煮肉和硫磺 8 种具有特征香气的物质作为标准物质。将蒸馏水稀释的目标化合物和姜、葱、蒜放在一起进行香气鉴定, 让鉴定小组成员挑选出与标准物质气味相同的鉴定物, 鉴定结果如表 2。

表 2 香气鉴定结果

Table 2 Apraisal result of odour

物质	样本			参考物质
	葱	姜	蒜	
2-甲基-2-苯基-1, 3-二硫环庚烷				
0	1	26	1	姜
24	26	3	11	葱
0	0	0	0	烤香肠
0	0	0	0	煮鸡蛋
11	10	2	25	蒜
3	0	0	0	香菇
1	2	1	2	烤肉
0	0	1	1	硫磺
1	1	7	0	不确定
60%	65%	65%	63%	人数最大比例

1.5.2 香气阈值测定

物质的香气强度用阈值表示, 阈值指能辨别出气味的界限浓度, 阈值越小, 香气越大, 物质的香气强度不仅与浓度有关, 而且与该物质在嗅觉上的刺激能力和灵敏度有关。以 30 人为鉴定小组采用稀释法进行鉴定。将目标化合物分别用水和植物油稀释让鉴定组的每一个成员从低浓度到高浓度逐一嗅辨, 闻到某一浓度的人数

表 3 阈值测定结果

Table 3 Apraisal result of threshold

溶剂: 水											
$c(\times 10^{-6})$	0.01	0.05	0.14	0.24	0.35	0.52	1.10	2.13	4.22	7.50	10.00
人数	0	1	5	16	21	23	27	27	29	30	30
溶剂: 植物油											
$c(\times 10^{-6})$	0.20	0.60	1.40	2.80	3.20	6.90	15.00	23.40	24.50	27.90	30.00
人数	0	1	3	5	12	12	17	18	23	25	30

超过 50%，此浓度就是该目标化合物在水或植物油中的阈值，鉴定结果如表 3。

由表 2 知 60% 的人认为目标化合物具有强烈的葱蒜气味，对于姜、葱、蒜三种样品有 63% 以上的人能准确嗅辨，由此可以确定目标化合物具有葱蒜气味。

从表 3 中可以看出，2-甲基-1,3-二硫环庚烷在水中的浓度为 $(0.24 \sim 0.35) \times 10^{-6}$ 时，有 16~21 人嗅辨出它的特征气味，当浓度超过 4.22×10^{-6} 时所有人都能嗅辨出它的葱蒜气味，其阈值为 $(0.24 \sim 0.35) \times 10^{-6}$ 。在植物油中的浓度为 $(15.00 \sim 23.40) \times 10^{-6}$ 时，有 17~18 人嗅辨出它的特征气味，当浓度为 30.00×10^{-6} 时，所有人都能嗅辨出它的葱蒜气味，因此，其阈值为 $(15.00 \sim 23.40) \times 10^{-6}$ ，远高于其在水中的阈值。

2 结果与分析

Bunte 盐的制备：1,4-二氯丁烷与硫代硫酸钠反应制备 Bunte 盐的反应是等摩尔反应，虽然卤化物价格一般高于硫代硫酸钠，但硫代硫酸钠也不可过量，因其过量会消耗催化剂浓盐酸，还会产生干扰反应，并且对后续产品的分离带来硫沉淀。实验证明，该反应按等摩尔投料，回流反应 9 h 后，取少许反应液滴加浓盐酸无沉淀产生为宜。

目标化合物的合成：用卤代烃、硫代硫酸钠和苯甲醛为基本原料，经过一步操作合成目标化合物，方法简单，操作步骤少，反应时间短，产率达 60%。但易产生缩醛、半缩醛等副反应，对后续产物的纯化增添麻烦。因此，有待寻求更有效的方法来抑制副反应的发生。

目标化合物的生物活性鉴定：用感官法鉴定 2-甲

基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷的气味，用水稀释法测定了 2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷在水中和在植物油中的阈值，实验表明，2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷具有浓郁的葱蒜气味，在水中的阈值可达 0.24×10^{-6} ，在植物油中为 15.00×10^{-6} ，阈值较低。因此，2-甲基-2-苯基-1,3-二硫环庚烷是一种具有开发前景的葱蒜味香料。

参考文献：

- [1] Katsura M, Shigeru K. Isolation and synthesis of lenthionine, an odorous substance of shiitake, an edible mushroom[J]. Tetrahedron, 1966, (6): 573-577.
- [2] Nixon L N, Wong E, Johnson C B, et al. Nonacidic constituents of volatile from cooked mutton[J]. J Agric Food Chem, 1979, 27(2): 355-359.
- [3] Gmelin R R, Susilo R G R, Fenwick G R. Cyclic polysulphides from Parkia speciosa[J]. Phytochem, 1981, 20(11): 2521-2523.
- [4] Stephen J, Wratten D, John Faulkney. Cyclic polysulphides from the red alga chondria Californica[J]. J Org Chem, 1976, 41(14): 2465-2467.
- [5] Holger C Hansen, Alexander sennig, Rita G Hazel. Synthesis structure and reactions of thiocarbonyl derivatives new pentathiodipercarbonates and the first trisulfide[J]. Tetrahedron, 1985, 41(22): 5145-5158.
- [6] Ian W J Still, Gerald W Katney. A simple efficient synthesis of lenthionine and 1,2,4,6-tetrathiane from dimethyl disulfide[J]. Tetrahedron, 1981, 22(21): 1939-1940.
- [7] Takikawa Y, Takahiro M, Naoyuki H, et al. A new method of the generation of thial-S-sulfides from 2,4,6-trisubstituted-5,6-dihydro-1,3,5-dithiazines[J]. Chem Lett, 1988, (9): 1517-1520.
- [8] 季儒英. 不对称二硫醚类食用香料的研制[J]. 北京轻工业学院学报, 1998, 16(1): 92-92.
- [9] 于雅霜, 隋园福, 安宏. 大蒜新素合成的探讨[J]. 牡丹江医学院学报, 1994, 15(3): 10-11.
- [10] 余爱农, 胡家鑫, 张庆, 等. 用 Bunte Salts 法合成苯甲醛二正丁硫缩醛的研究[J]. 精细石油化工, 1999, (2): 31-32.
- [11] 胡卫兵, 刘红霞, 余爱农, 等. 1,3-二硫环己烷系列衍生物的合成及表征[J]. 应用化学, 2005, 22(3): 340-342.

欢迎订阅中国蔬菜专业核心技术期刊

中国蔬菜 月刊

《中国蔬菜》由农业部主管、中国农业科学院蔬菜花卉研究所主办，1981 年创刊。

《中国蔬菜》集科学性、权威性、创新性、指导性、实用性于一体。着重介绍蔬菜育种、栽培、病虫害防治、贮藏加工等方面的研究新成果；评析蔬菜产业发展中的热点和难点问题，关注无公害蔬菜、绿色食品、有机蔬菜的产、供、销，以及农业资材、园艺设施的发展与应用情况；交流各地蔬菜丰产经验，推介名特优新蔬菜品种，荟萃国内外蔬菜产业最新市场动态。适宜蔬菜科技人员、推广人员、菜农和农资经销商阅读。

《中国蔬菜》国内外公开发行，每月 1 期，单价 4.8 元，年订价 57.6 元，各地邮政局（所）均可订阅，邮发代号：82-131，可破季订阅，单本可售，欢迎直接汇款至编辑部订购（免邮资）。免费索取样刊。

权威 科学 新颖 实用

地址：北京市海淀区中关村南大街 12 号《中国蔬菜》编辑部 邮编：100081

电话：(010) 68919550 传真：(010) 62148559 E-mail: zgsc@mail.caas.net.cn