

# 新型香料 3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷的合成及热分析研究

胡卫兵<sup>1</sup>, 冯骅<sup>1,2</sup>, 刘红霞<sup>1</sup>

(1. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000) (2. 华中师范大学化学学院, 湖北 武汉 430079)

**摘要:** 以中间体二苄基二硫醇和三氯化铁为原料, 乙醇和水为溶剂, 合成了新型香料 3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷, 产率为 50.3%, 用差示扫描量热法 (DSC) 和热重法 (TG) 研究其热性质, 加热温度为 50 ℃ 至 500 ℃, 加热速率 10 ℃/min, 结果表明, 在 312 ℃ 开始分解, 应在 312 ℃ 以下保存, 适用于汤料调味品而不适用于烧烤类调味。

**关键词:** 3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷; 合成

**中图分类号:** TQ655; **文献标识码:** A; **文章篇号:** 1673-9078(2007)03-0039-03

## Synthesis and Thermal Analysis of a New Flavor of

### 3,3,6,6-Tetrabenzyl-1,2,4,5-tetrathiane

HU Wei-bing<sup>1</sup>, FENG Fu<sup>1,2</sup>, LIU Hong-xia<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China)

(2. Department of Chemistry, Huazhong Normal University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** 3,3,6,6-Tetrabenzyl-1,2,4,5-tetrathiane was prepared in solvent mixture of ether and water using 1,3-diphenyl-2,2-dithiol as raw materials and the yield of this new flavor reached 50.3%. Moreover, the thermal properties of 3,3,6,6-tetrabenzyl-1,2,4,5-tetrathiane were studied by DSC and TG method. The heating temperature ranged from 50 ℃ to 500 ℃ at a rate of 10 ℃/min. The results showed that it should be preserved below 312 ℃ as it can be oxidized over 312 ℃ in air. Besides, this flavor was found to be suitable for soup seasoning rather than barbecue.

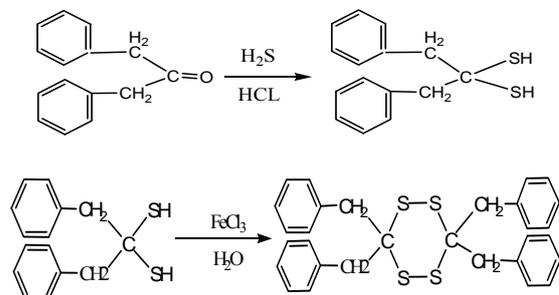
**Key words:** 3,3,6,6-tetrabenzyl-1,2,4,5-tetrathiane; Synthesis

3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷首先从豆类植物热降解产物中发现<sup>[1]</sup>, 稀释后具有浓烈的葱蒜味<sup>[2,3]</sup>。后来又从红色海藻 (Chondria Californica)<sup>[4]</sup>、香菇<sup>[5]</sup>、蒜氨酸<sup>[6]</sup>和硫胺素<sup>[7]</sup>热降解产物中发现, 并得到了鉴定。

3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷在自然界中存在少<sup>[8]</sup>, 其合成方法并未报道, 仅有相似的合成原理<sup>[9]</sup>, 本文采用相似的合成原理设计并合成了脂环多硫化物--3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷, 并对其热性质进行差示扫描量热法 (DSC) 和热重法 (TG) 研究。结果表明, 此香料在 312 ℃ 前稳定存在, 可作为香料在蒸, 煮, 炒等烹饪过程中安全使用。此香料属于环状多硫化物, 是一类新型香料。由于香味强烈, 特征性强, 且大多数具有较好的抗菌活性, 符合当今

食品发展需要。因此开发研究此香料具有广阔的市场前景, 对于推动香料香精的发展有重要意义。

## 1 反应原理



## 2 实验

### 2.1 测试仪器与试剂

中间体二苄基二硫醇, 三氯化铁 (分析纯, 三峡化学试剂有限公司), 正己烷 (分析纯, 武汉江北化

收稿日期: 2006-10-30

基金项目: 湖北省教育厅重点项目 (2003A007)

作者简介: 胡卫兵, 博士, 教授, 主要从事有机合成工作

学试剂有限公司), 硫氢化钠(分析纯, 上海试剂二厂), 浓硫酸, 氯化钠, 无水乙醇(优级纯, 上海振兴化工一厂), 无水  $\text{CaCl}_2$  (分析纯, 上海试剂二厂)。

IR 用 NICOLET AVATAR 360 型红外光谱仪测定 (KBr 压片);  $^1\text{H}$ NMR 用 XL-400 型核磁共振仪测定 ( $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标); MS 用 Finnigan Trace 型质谱仪测定。

## 2.2 中间体二苄基二硫醇的制备<sup>[10]</sup>

在 250 ml 的三口烧瓶中, 加入 100 ml 的无水乙醇和 25.0 g 的二苄基甲酮, 反应温度控制在 0~5 °C 中, 充分振荡, 使溶液混合均匀, 再连续通入干燥的  $\text{H}_2\text{S}$  和 HCl 气体至反应结束, 反应要在绝对无水的条件下进行, 通入气体的过程中可以观察到颜色有明显的变化:

溶液由淡黄色→粉红色(约 0.5 h)→桃红色(约 1 h)→深红(约 1.5 h)→粉红(约 3.5 h)→橙红(约 4.5 h)

反应持续 6 h 后在冰箱中放置一夜, 有明显的颗粒状沉淀生成, 在空气中干燥可得到 19.6 g, 产率为 85%, 熔点: 75~80 °C, 用冷的无水乙醇重结晶, 可得到无色针状物, 得 15.0 克, 熔点: 82~83 °C。

## 2.3 目标产物的制备

在装有电动搅拌的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 80 mL 无水乙醇和 26 g 二苄基二硫醇 (0.1 mol), 微热使混合物充分溶解, 再加入 65 g 三氯化铁 (0.4 mol) 和 50 mL 水, 在 5 °C 下充分搅拌 5 h 后停止反应, 有白色粉末状物质生成, 过滤, 得粗产品, 用正己烷重结晶, 真空干燥, 得产物 13.4 克, 产率为 50.3%, 熔点: 181~183 °C。

## 2.4 产品表征

波谱分析:

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3055, 3025 (苯环 C-H 伸缩振动); 2910 (饱和 C-H 伸缩振动); 1601, 1558 (苯环 C=C 骨架伸缩振动); 1491 (苯环 C=C 伸缩振动); 1452 ( $\text{CH}_2$  剪式振动); 748, 700, (苯环上相邻 5 个 H 原子=C-H 的面外变形振动和环骨架变形振动); 588 (C-S 伸缩振动); 508 (S-S 伸缩振动)。

$^1\text{H}$ NMR ( $\delta$ ): 7.37(m, 20H, Ar-H), 2.6(s, 8H,  $\text{CH}_2$ )

由  $^1\text{H}$ NMR 数据可知: 该目标化合物共有两类氢, 它们分别是化学位移为 2.6 的 8 个氢, 化学位移为 7.37 的 20 个苯环氢, 其核磁信号峰基本符合 n+1 规则。

MS(m/z, %): 516( $\text{M}^+$ , 20.13), 439(41.77), 425(11.43), 362(23.52), 334(34.85), 271(25.09), 255(79.16), 193(62.43), 148(43.75), 116(45.32), 91(100.00), 76(15.93), 64(21.25), 58(45.66)

MS 数据表明: 分子离子峰 516 与目标化合物的分子量一致。基峰 91 为苄基峰, 而其他碎片峰也能得到合理的解释。

## 3 结果与讨论

### 3.1 目标化合物的理化性质

3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷为白色粉末状物质, 易溶于非极性溶剂, 具强烈的葱蒜味。常温下能稳定存在, 而溶液状态下不稳定, 三四天即会快速分解。下面用 CDR-4P 热分析仪和 WRT-2P 热重分析仪对 3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷进行热分析。

#### 3.1.1 差示扫描量热法 (DSC) 分析

DSC 是六十年代后研制出的一种热分析方法<sup>[11,12]</sup>。它是在程序控制温度下, 测量输入到物质和参比物的功率与温度关系的一种技术, 具有快速精确, 试样用量少以及能测定物质绝对纯度等优点, 测量误差小于 1%, 已广泛用于化学产品纯度分析熔点及热力学常数测定。本实验条件为: 试样质量 4.17 mg, 加热速率 10 °C/min, 测量氛围为氮气, 气体流量为 20 mL/min, 扫描温度为 50 °C 至 500 °C, 热分析曲线如图 1 所示。

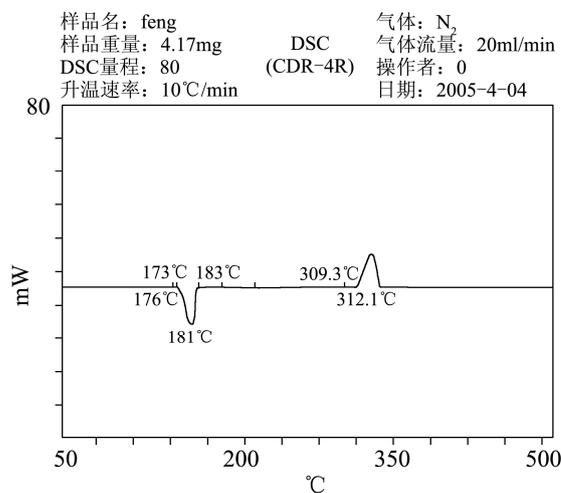


图 1 差示扫描量热分析曲线

由图 1 的 DSC 曲线可知, 此香料在熔化前后基线保持水平, 吸热熔化时峰形尖锐且前后对称, 可判断此香料具有较好的纯度。可以看出在熔点 (181 °C) 附近开始熔化。此过程有浓烈葱蒜香味。当温度上升到 312 °C 后曲线发生变化, 图中出现一个放热峰, 停止加热后无残留物质, 且伴有浓烈硫磺味。分析说明此香料在 312 °C 前稳定, 超过 312 °C 时发生分解反应。

#### 3.1.2 热重法 (TG) 分析

热重法是在程序控制温度下, 借助热天平获得物

质质量与温度关系的一种技术<sup>[13,14]</sup>, 主要用于分析物质成分, 热稳定性, 热分解过程, 热解机理及反应动力学研究等。广泛用于无机和有机、医药和食品、冶金、石油、煤炭、高聚物等领域。图2为3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷的TG和DTG曲线。

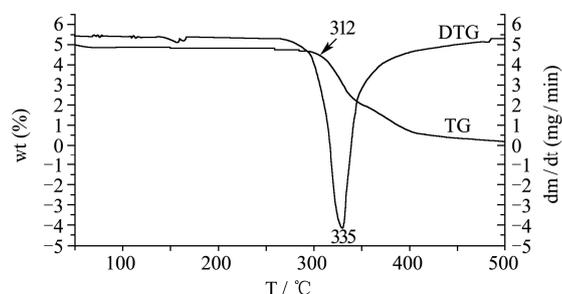


图2 热失重分析曲线

TG (热重) 曲线表示化合物的质量随温度变化的关系。由图2可见, 该化合物在312 °C开始明显失重。在312 °C后继续加热, 该化合物迅速失重。DTG (微商热重) 曲线表示重量随温度的变化率。峰顶为失重速率的最大值, 它与TG曲线的拐点相应, 则化合物在温度为335 °C时失重最快。DTG曲线峰数目和TG曲线台阶数相等, 该化合物只有一个平台, 故DTG曲线只出现一个峰。在热重法中, DTG曲线比TG曲线更有用, 因为它在相同温度范围内能更直观地进行对比分析。

#### 4 结论

以中间体二苄基二硫醇和三氯化铁为原料, 乙醇和水为溶剂, 合成了新型香料3,3,6,6-四苄基-1,2,4,5-四硫环己烷, 产率为50.3%, 用差示扫描量热法(DSC)和热重法(TG)研究其热性质, 结果表明, 此香料在312 °C前稳定存在, 可作为香料在蒸, 煮, 炒等烹饪过程中安全使用。

此香料属于环状多硫化物, 是一类新型香料。香味强烈, 特征性强, 具有较好的抗菌活性, 符合当今食品发展需要。

#### 参考文献

[1] Gmelin,R., Susilo,R., Fenwick,R., Cyclic Polysulphides from *Parkia Speciosa*[J]. *Phytochemistry*, 1991, 20(11):

2521- 2523.

[2] CHEN Chu-chi, Ho Chi-tang. Identification of sulfurous compounds of shiitake mushroom[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 1986, 34: 830-833.

[3] Umamo,K., Hagi,Y., Volatile Constituents of Green and Ripened Pineapple[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, 40 (4): 599-603

[4] Stephen.Wratten and D. John Faulkner. Cyclic polysulfides from the red alga *Chondria californica*[J]. *J. org. Chem.*, 1976, 41 (14): 2465-2467.

[5] Chu-chin Chen and Chi-Tang HO. Identification of sulfurous compounds of shiitake Mushroom[J]. *J.Agric. Food Chem.*, 1986, 34 (5):830-833.

[6] Tung-His Yu, Chung-May Wu, Rosen,T., et al .Volatile Compounds Generated from Thermal Degradation of Alliin and Deoxyalliin in an Aqueous solution[J]. *J. Agric.Food Chem.*, 1994, 42(1):146-153.

[7] Odile Hincelin, Jennifer M.Ames, Anton Apriyantono, The effect of xylose on the generation of volatiles from heated thiamine[J]. *Food Chemistry*, 1992,44: 381-389

[8] Leon,N., Edmon,W., Johnson,K., Constituents of volatiles from Cooked Mutton[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 1979, 27 (2): 355-359.

[9] Feher,F., Degen,B., New sulfurcontaining cyclic compounds [E]. *Food Chemistry*, 1982,21: 511-514.

[10] Ian W.J. still and Gerald W. Kutney. A simple, efficient synthesis of Lenthionine and 1,2,4,6-tetrathiepane from dimethyl disulfide [J]. *Tetrahedron letters*, 1981, 22 (21): 1939 -1940

[11] 李余增. 热分析[M].北京: 清华大学出版社,1987,12-22.

[12] 神户傅太郎编, 刘振海译. 热分析[M].北京:化学工业出版社, 1979, 18-25.

[13] Asahi,Y., Terada,K.,Ishio,M., Polarography of cyclic polysulfides and trithiocarbonates [J]. *Review of Polarography*, 1997, 14 (3-6) :382-389.

[14] Braja,D., pH effect on the volatiles components in the thermal degradation of Cysteine[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 1985, 33(3) 442-446.