

2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷的合成及香气研究

冯驹, 胡卫兵, 余爱农, 胡颖, 黄廷伦, 刘胜茂

(湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000)

摘要: 以对甲苯磺酸为催化剂, 中间体二苄基二硫醇和苯甲醛为原料, 无水乙醇为溶剂, 合成了新型香料 2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷, 产率为 63.0%, 用 IR, ¹H NMR 和 MS 证实了目标化合物结构, 并对 2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷的香气进行了鉴定, 结果表明 2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷具有浓郁的葱蒜气味, 其阈值在水中为 $0.22 \times 10^{-6} \sim 0.37 \times 10^{-6}$ mol/L, 在植物油中为 $12 \times 10^{-6} \sim 15.33 \times 10^{-6}$ mol/L。

关键词: 2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷; 合成; 香气

中图分类号: TQ655; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)08-0036-04

Study on the Synthesis of 2,2-Bibenzyl-4,6-Biphenyl-1,3,5-Trithiane and its Odour

FENG Fu, HU Wei-bing, YU Ai-nong, HU Ying, HUANG Ting-lun, LIU Sheng-mao

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

Abstract: A novel spice, 2,2-bibenzyl-4,6-biphenyl-1,3,5-trithiane, was synthesized using ethanol, 1,3-diphenyl-2,2-dithiol and FeCl₃ as raw materials and p-toluenesulfonic acid as catalyst. The yield of the product was shown to be 63.0% and its structure was characterized by IR, ¹H NMR and MS. Besides, the odour of the product was identified, which is similar to onion and garlic fragrance with the thresholds being of $0.22 \times 10^{-6} \sim 0.37 \times 10^{-6}$ mol/L in water and $12 \times 10^{-6} \sim 15.33 \times 10^{-6}$ mol/L in vegetable oil.

Key words: 2,2-bibenzyl-4,6-biphenyl-1,3,5-trithiane; synthesis; odour

环状多硫化物大多具有葱蒜香气, 香气浓烈, 稀释后具有不同的香气, 是一种具有开发潜力的新型香料。尽管环状多硫化物在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。本实验是采用有机合成的方法合成含硫化合物香料。

2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷天然存在于西瓜、啤酒、柑橘、苹果、香蕉^[5]、洋葱等中, 具有洋葱、鸡汤的气味, 是一种潜在的新型食用香料^[6]。

关于 2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷的合成, 国内外文献报道不多, 据文献^[7]报道, 2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷是以中间体二苄基二硫醇和苯甲醛为原料, 苯为溶剂在室温下反应 28 h, 产率仅为 13.6%。本文以对甲苯磺酸为催化剂, 中间

收稿日期: 2007-04-17

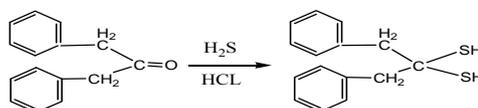
基金项目: 湖北省教育厅重点项目(2003A007)

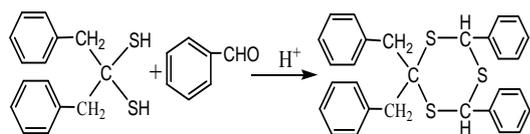
作者简介: 冯驹(1977-), 男, 硕士, 主要从事有机合成研究

通讯作者: 胡卫兵, 博士, 教授

体二苄基二硫醇和苯甲醛为原料, 无水乙醇为溶剂, 合成了 2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷, 反应时间缩短为 7 h, 产率为 63.0%, 并对其热性质进行差示扫描量热法(DSC)和热重法(TG)研究^[8,9]。结果表明, 此香料在 287 °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, 对此产物也进行了香气鉴定, 结果表明 2,2-二苄基-4,6-二苯基-1,3,5-三硫环己烷具有浓郁的葱蒜气味, 其阈值在水中为 0.22×10^{-6} mol/L, 在植物油中为 12×10^{-6} mol/L。此香料属于环状多硫化物, 是一类新型香料。它具有香味强烈, 特征性强等优点, 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

苯甲醛(分析纯,武汉江北化学试剂有限公司),中间体二苄基二硫醇,对甲苯磺酸(分析纯,武汉江北化学试剂有限公司),硫化钠(分析纯,上海试剂二厂),浓硫酸,氯化钠,无水乙醇(优级纯,上海试剂一厂),无水 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(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^[10,11]

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 $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 中,充分振荡,使溶液混合均匀。再连续通入干燥的 H_2S 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 \rightarrow 粉红色(约 0.5 h) \rightarrow 桃红色(约 1 h) \rightarrow 深红(约 1.5 h) \rightarrow 粉红(约 3.5 h) \rightarrow 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 85%,熔点: $75\sim 78\text{ }^\circ\text{C}$,用冷的无水乙醇重结晶,可得到无色针状物,得 15.0 g,熔点: $82\sim 83\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.3 目标产物的制备

250 mL 三口烧瓶中加入中间体 0.1 mol, 100 mL 无水乙醇, 0.1 mol 苯甲醛, 20 mmol 对甲苯磺酸和 30 mL CH_2Cl_2 , 搅拌使完全溶解, 再通入氯化氢使之饱和。在室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 下搅拌 7~9 h, 减压脱去部分溶剂, 将会有大量固体物质析出, 抽滤, 得粗产品, 重结晶, 真空干燥, 得纯品。

2.4 产品表征

目标化合物的波谱分析:

IR (cm^{-1}): 3062, 3026 (苯环 C-H 伸缩振动), 2901 (饱和 C-H 伸缩振动); 1559 (苯环 C=C 骨架伸缩振动); 1493 (苯环 C=C 伸缩振动); 1452 (CH_2 剪式振动); 746, 698 (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); 565 (C-S 伸缩振动); 519 (S-S 伸缩振动)。

$^1\text{H NMR}$ (δ): 2.65 (s, 4H, 2 CH_2); 4.57 (s, 2H, 2CH);

7.32 (m, 20H, 4Ar-H)

MS (m/z , %): 470 (M^+ , 8.43); 446 (21.34); 35 (59.69); 300 (9.31); 223 (17.52); 146 (13.78); 133 (34.37); 90 (71.51); 89.9 (100); 76 (74.16); 64 (51.72); (44.53)

MS 数据表明: 分子离子峰 470 与目标化合物的分子量一致。基峰 89.9 为苄基峰, 而其他碎片峰也能得到合理的解释。

3 有关合成问题的讨论

3.1 实验发现, 对甲苯磺酸是比较适宜的催化剂, 它具有如下优点:

(1) 完全溶于溶剂, 与反应物均匀混合, 形成了均相催化反应体系, 反应进行得比较均匀。

(2) 操作简单, 反应条件温和, 产率较高。催化剂成本低, 可行性比较好

3.2 二氯甲烷在体系中的作用

它能充分溶解醛类和中间体, 使反应充分进行, 它还起到稀释物料, 及时撤走反应热, 减缓反应剧烈程度的作用。

3.3 反应过程中温度的影响

在反应时间为 7 h, 原料与催化剂的摩尔比为 1:0.2, 二苄基二硫醇与苯甲醛的比为 1:1, 溶剂用量为 130 mL 的条件下, 考察了反应温度对产率的影响, 结果见表 1。

表 1 不同的反应温度对产率的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	产率/%
0	--
10	43.6
20	57.5
25	63
30	56.1
35	39.3
40	23.7
50	0
60	0

由表 1 可知, 该反应的最佳反应温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应时, 温度不宜过高, 否则副反应加剧; 此外, 主反应是可逆反应, 正反应放热。因此, 体系温度升高可能加速了逆反应和副反应的进行, 结果使产率降低。

3.4 催化剂用量

在反应温度为室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$), 反应时间为 7 h, 二苄基二硫醇与苯甲醛的比为 1:1, 溶剂用量为 130 mL 的条件下, 考察了催化剂(对甲苯磺酸)用量对产率

的影响。结果见表 2。

表 2 催化剂用量对产率的影响

原料/催化剂(摩尔比)	产率/%
1:0.5	51
1:0.3	57
1:0.2	63
1:0.15	42.9
1:0.10	31.5

表 2 可知对甲苯磺酸对该反应具有良好的催化效果,原料与催化剂的最佳摩尔比为 1:0.2,收率可达到 63%。

3.5 反应时间对产率的影响

在反应温度为室温(25℃),二苄基二硫醇与苯甲醛的比为 1:1,原料与催化剂的摩尔比为 1:0.2,溶剂用量为 130 mL 的条件下,考察了反应时间对产率的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对产率的影响

时间/h	产率/%
3	无
5	21.7
6	43.2
7	63
8	62.6
9	63
10	63

由表 3 可知,该反应的最佳反应时间为 7 h。随着反应的进行,产率逐渐提高,但当反应进行 7 h 后,再延长反应时间对产率没有影响。

4 目标化合物的理化性质

2,2-二苄基-4,6-二苄基-1,3,5 三硫环己烷为无色片状物质,易溶于非极性溶剂,不溶于水,有强烈的葱蒜味。以结晶形式稳定存在,而溶液状态下不稳定,三四天即会快速分解。

5 目标化合物的生物活性鉴定

5.1 目标化合物的香气鉴定

本文以 40 个人为鉴定小组。提供了姜、葱、熟香肠、煎鸡蛋、蒜、香菇、硫磺、煮肉八种特征香味的物质作为标准物。将目标化合物用蒸馏水逐渐稀释,让鉴定小组成员挑选出与标准物质相同的气味。通过统计人数,人数比例最多的就是该化合物的香味。为证实实验人员的可靠性,将葱、蒜、姜也作为目标化合物进行气味鉴定,实验鉴定结果如表 4。

表 4 香气鉴定结果

目标化合物	样品			标准香味物质
	葱	姜	蒜	
2,2-二苄基-4,6-二苄基-1,3,5 三硫环己烷				
	8	3	34	蒜
	1	1	32	姜
	28	34	2	葱
	0	0	0	熟香肠
	0	0	1	煎鸡蛋
	0	1	2	香菇
	1	0	0	煮肉
	0	0	0	硫磺
	3	1	2	不确定
	70 %	85 %	80 %	85 %
				人数百分比

由表 4 可知,70%以上的人认为目标化合物具有强烈的葱蒜味,对于姜、蒜、葱三种样品有 80%以上的人能准确嗅辨,由此可以确定目标化合物具有葱蒜香味。

5.2 香气鉴定阈值测定

香气强度用阈值表示。阈值指能辨别出香味的界限浓度,阈值越小,香气越强。它不仅与香物质浓度有关,而且与该物质在嗅觉上的刺激能力和灵敏度有关。阈值虽然可用一个数值表示,但由于嗅辨者的主观因素影响,很难达到非常客观的定量表示。

阈值测定有空气稀释法和水稀释法,文中采用水稀释法。以 30 个人为鉴定小组,将目标化合物分别用水和植物油稀释,让小组成员从低浓度到高浓度逐一嗅辨,若闻到某一浓度人数过半,则此浓度就是该目标化合物在水中或植物油中的阈值,实验鉴定结果如表 5~6 所示。

表 5 目标化合物在蒸馏水中的香味阈值(总人数:30)

C/($\times 10^{-6}$ mol/L)	0.05	0.14	0.22	0.37
嗅出香味人数	1	5	14	16
C/($\times 10^{-6}$ mol/L)	0.52	1.13	3.25	6.50
嗅出香味人数	21	25	29	30

表 6 目标化合物在植物油中的香味阈值(总人数:30)

C/($\times 10^{-6}$ mol/L)	3.25	6.96	12.00	15.33
嗅出香味人数	13	9	15	18
C/($\times 10^{-6}$ mol/L)	18.40	24.50	27.90	
嗅出香味人数	21	23	29	

由表 5、6 可知,目标化合物在水中的香味阈值为

$0.22 \times 10^{-6} \sim 0.37 \times 10^{-6}$ mol/L, 在此范围内有超过半数的人(14~16人)嗅辨出它的特征气味。当浓度达到 3.25×10^{-6} mol/L 时, 几乎所有人都能闻到其气味, 其特征气味已经充分表现出来。在植物油中香味阈值为 $12 \times 10^{-6} \sim 15.33 \times 10^{-6}$ mol/L, 在此范围内有 15~18 人能嗅辨出它的特征气味。当浓度达到 27.90×10^{-6} mol/L 时, 几乎所有人都能闻到其香味, 明显呈现其特征气味。显然, 目标化合物在植物油中的香味阈值远远低于其在水中的阈值。

6 结论

6.1 本实验采用有机合成的方法合成了目标化合物 2,2-二苄基-4,6-二苄基-1,3,5 三硫环己烷, 避免了从天然产物中提取过程繁琐, 产率低的缺点。

6.2 本文以对甲苯磺酸为催化剂, 中间体二苄基二硫醇和苯甲醛为原料, 无水乙醇为溶剂, 合成了 2,2-二苄基-4,6-二苄基-1,3,5 三硫环己烷, 反应时间缩至 7 h, 产率提高到 63.0%, 方法简单, 操作步骤少, 反应时间短, 可用于工业生产。

6.3 实验用感官法鉴定了目标化合物 2,2-二苄基-4,6-二苄基-1,3,5 三硫环己烷的气味, 用水稀释法测定了其在水中和植物油中的阈值, 实验表明 2,2-二苄基-4,6-二苄基-1,3,5 三硫环己烷具有浓郁的葱蒜气味, 在水中的香味阈值为 $0.22 \times 10^{-6} \sim 0.37 \times 10^{-6}$ mol/L, 在植物油中的香味阈值为 $12 \times 10^{-6} \sim 15.33 \times 10^{-6}$ mol/L, 因此, 2,2-二苄基-4,6-二苄基-1,3,5 三硫环己烷是一种具有开发前景的葱蒜味香料。

参考文献

- [1] Stephen.Wratten and D. John Faulkner. Cyclic polysulfides from the red alga chondria californica[J]. J. org. Chem., 1976, 41 (14): 2465-2467.
- [2] Chu-chin Chen and Chi-Tang HO. Identification of sulfurous compounds of shiitake Mushroom [J]. J.Agric. Food Chem., 1986, 34 (5):830-833.
- [3] 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.
- [4] 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
- [5] CHEN Chu-chi, Ho Chi-tang. Identification of sulfurous compounds of shiitake mushroom [J]. J.Agric. Food Chem., 1986,34: 830-833.
- [6] Umano,K., Hagi,Y., Volatile Constituents of Green and Ripened Pineapple[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40 (4): 599-603
- [7] Feher,F., Degen,B., New sulfurcontaining cyclic compounds [E]. Food Chemistry, 1982,21: 511-514.
- [8] 李余增.热分析[M].北京:清华大学出版社,1987,12-22.
- [9] 神户傅太郎编,刘振海,等译.热分析[M].北京:化学工业出版社, 1979, 18-25.
- [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] 冯骞,刘红霞,胡卫兵.食品工业科技,2006, 27(1):169-171

祛暑除湿 薏米最好

夏天炎热的天气, 常常让人口干舌燥, 于是人们想当然地认为, 这是身体缺水的征兆, 补充大量的水才是上策。其实不然。夏季室外温度高, 但空气中的高湿度同样会“传染”给人, 因此, 大家千万别忘了适当调整饮食, 给身体除除湿。

薏米可以说是最好的消暑除湿的食品, 它含有维生素 B1 和多种氨基酸, 有润肺、清热、除湿、消水肿等功效。在广东, 人们一直有夏天喝薏米茶的习惯, 就是为了对抗湿热的暑气。现在, 薏米在大小超市都能买到, 做粥时不妨放点, 或煮点薏米水, 外出时带上一瓶, 当作饮料来喝。

此外, 凉拌菜也是夏天的好选择。例如, 野菜马齿苋就是一道解暑散湿的好菜, 它具有清热解毒、凉血止血、抑制细菌等功效。将马齿苋的根部除去, 洗后烫软, 将汁挤出, 用食盐、生姜、大蒜、麻油、酱油等拌匀, 不仅能除湿热, 对身体还有一定的补养作用。在拌其他凉菜时, 也不妨加点生姜、芥末、大蒜, 不仅能驱散身体中的湿热之气, 还能起到抑菌、杀菌的作用。

不过, 大家给身体除湿的同时, 还要注意预防腹泻。汤不要喝地过凉, 做凉菜前先把菜烫一下, 都能防止病菌乘虚而入。