

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 49/647

C07C 49/587

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95107533.0

[45]授权公告日 2000 年 9 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1056826C

[22]申请日 1995.7.4 [24]颁证日 2000.7.21

[21]申请号 95107533.0

[73]专利权人 云南省烟草工业研究所

地址 650223 云南省昆明市北郊下马村云南省烟草工业研究所

[72]发明人 胡旺云 毛义源 王 乐 曾德骐

[56]参考文献

JP58203930 1983.11.28 C07C49/21

US4246292 1981. 1.20 C07C49/21

US4493791 1985. 1.15 A61K7/40

审查员 刘广新

[74]专利代理机构 云南省专利事务所

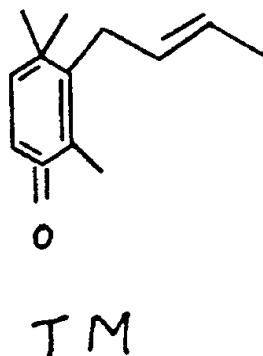
代理人 赛晓刚

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 大豆-5,8-二烯-4-酮的制备方法及应用

[57]摘要

本发明涉及一种以 β -紫罗兰酮为原料,经还原、环氧化及重排等过程,合成大豆-5,8-二烯-4-酮生成物,并将其应用作为卷烟香精的定香剂和增香剂,属香料的合成领域。本方法提取的合成物具有极强的木香,其制造工艺和分离过程操作可靠,反应收率高达 75%,提取分离工艺简便,生产过程中不会对环境产生污染,用其合成物作为定香剂和增香剂,可增加烟香、柔和烟气,降低刺激性及口感,是一种用化学方法合成名贵香料,可广泛应用于卷烟、食品和化妆品等行业。



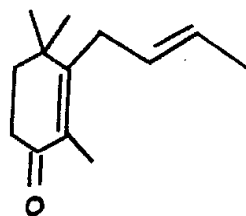
ISSN 1008-4274

1、大豆—5,8—二烯—4—酮的制备方法及应用,其特征是制作化学式(TM)的方法主要包括以下步骤:

A、采用 β -紫罗兰酮为基本原料,加入还原剂四氢硼钠或者四氢铝锂或者氢化钙,还原得到 β -紫罗兰醇,

B、再加入等摩尔环氧化剂单过氧邻苯二甲酸或者间氯过氧苯甲酸或者邻氯过氧苯甲酸的有机溶液和固体碳酸钾,经环氧化反应后,得到5,6-环氧化- β -紫罗兰醇,

C、再加入4倍于体积的添加剂10%硫酸和冰乙酸或者30%硫酸或者8倍于体积干燥苯和催化量的对甲苯磺酸,反应得到化学式为(TM)的合成物——大豆—5,8—二烯—4—酮,最后从反应物分离出纯净的目标化合物。



(TM)

2、根据权利要求1所述的大豆—5,8—二烯—4—酮的制备方法,其特征是从5,6-环氧- β -紫罗兰醇合成为大豆—5,8—二烯—4—酮的过程中,添加物最好选用8倍体积的干燥苯和催化量的对甲苯磺酸。

3、根据权利要求1或2所述的大豆—5,8—二烯—4—酮的制备方法,其特征是从 β -紫罗兰酮还原为 β -紫罗兰醇还原过程的反应温度为10-35℃,反应时间为1-4小时,其原料与还原剂的最佳摩尔比为1:0.5-0.25,反应的最佳反应温度为室温,最佳反应时间为3小时。

4、根据权利要求1或2所述的大豆—5,8—二烯—4—酮的制备方法,其特征从 β -紫罗兰醇环氧化为5,6-环氧化- β -紫罗兰醇的反应温度为10-35℃,反应时间为10-20小时, β -紫罗兰醇与添加的环氧化剂最好按等摩尔比例混合,反应时间最好为15小时,反应温度最好为室温。

5、根据权利要求1或2所述的大豆—5,8—二烯—4—酮的制备方法,其特征从5,6-环氧- β -紫罗兰醇合成为大豆—5,8—二烯—4—酮的反应条件最好为回流搅拌24小时。

大豆—5, 8—二烯—4—酮的制备方法及应用

本发明涉及一种以 β -紫罗兰酮为原料, 经还原、环氧化及重排等过程, 合成大豆—5, 8—二烯—4—酮生成物, 并将其应用作为卷烟香精的定香剂和增香剂, 属香料的合成领域。

大豆—5, 8—二烯—4—酮是烤烟和鸡蛋果中的微量成份, 自 1972 年从实验室中提取出来后, 至今未见国内外有工业化生产方法和工业化应用报导。德国专利 2751787 号公开了一种以镍催化剂还原 β -紫罗兰酮, 得到二氢— β -紫罗兰酮, 继而用四氢硼钠还原成二氢— β -紫罗兰醇, 再脱水, 用特丁基铬酸盐氧化得到大豆—5, 8—二烯—4—酮。该专利公开的生产工艺条件苛刻, 不易操作, 在生产工艺过程使用了含有镍、铬等对环境有污染化学品, 会对环境产生污染, 而且其生产的收率小于 1%, 该发明方法工业化生产的价值是有限的。

本发明的目的在于克服上述缺点, 提出一种收率达到 60—75% 的、生产工艺容易操作的大豆—5, 8—二烯—4—酮的制备方法及应用。

本发明的目的是提出一种没有环境污染的工业化制作大豆—5, 8—二烯—4—酮的方法。

本发明的目的是提出一种制作大豆—5, 8—二烯—4—酮最佳的工艺方法。

本发明的目的是提出一种采用主要组份为大豆—5, 8—二烯—4—酮, 配制的至少一种烟草添加剂。

本发明生成物大豆—5, 8—二烯—4—酮主要是通过下列方法完成制作合成工艺的: 化学式 (TM) 的大豆—5, 8—二烯—4—酮方法主要包括以下步骤:

A、采用紫罗兰酮为基本原料, 加入还原剂四氢硼钠或者四氢铝锂或者氢化钙, 还原得到 β -紫罗兰醇,

B、再加入等摩尔环氧化剂单过氧邻苯二甲酸或者间氯过氧苯甲酸或者邻氯过氧苯甲酸的有机溶液和固体碳酸钾, 经环氧化反应后, 得到 5, 6-环氧化— β -紫罗兰醇,

C、再加入 4 倍体积的添加剂 10% 硫酸和冰乙酸或者 30% 硫酸或者 8 倍体积干燥苯和催化量的对甲苯磺酸, 反应得到化学式为 (TM) 的合成物——大豆—5, 8—二烯—4—酮, 最后从反应物分离出纯净的目标化合物。

制作化学式 (TM) 的大豆—5, 8—二烯—4—酮的方法特征还在于 5, 6—环氧— β —紫罗兰醇合成为大豆—5, 8—二烯—4—酮的过程中, 添加物最好选用 8 倍体积的干燥苯和催化量的对甲苯磺酸。从 β —紫罗兰酮还原为 β —紫罗兰醇 (II) 还原过程的反应温度为 10—35℃, 反应时间为 1—4 小时, 其原料与还原剂的最佳摩尔比为 1:0.5—0.25, 反应的最佳反应温度为室温, 最佳反应时间为 3 小时。从 β —紫罗兰醇环氧化为 5, 6—环氧化— β —紫罗兰醇的反应温度为 10—35℃, 反应时间为 10—20 小时, β —紫罗兰醇与添加的环氧化剂最好按等摩尔比例混合, 反应时间最好为 15 小时, 反应温度最好为室温。从 5, 6—环氧— β —紫罗兰醇合成为大豆—5, 8—二烯—4—酮的反应条件最好为回流搅拌 24 小时。

本发明制作的大豆—5, 8—二烯—4—酮化合物, 其应用至少可以是: 采用主要组成为大豆—5, 8—二烯—4—酮的生成物, 作为配制的卷烟香料用香精的定香剂和增香剂。

在本发明上述工艺中, 每一步骤使用的化学试剂的品种类型, 都可与其它步骤使用的化学试剂品种类型自由排列组合, 构成一个新的、完整的、可独立完成的生产大豆—5, 8—二烯—4—酮的工艺。

采用本发明工艺生产合成的大豆—5, 8—二烯—4—酮, 具有极强的木香, 其制造工艺和分离过程操作可靠, 反应收率高达 75%, 提取分离工艺简便, 是一种名贵的合成香料, 至少可作为一种烟草添加剂添加到烤烟型卷烟, 使烟草增加烟香, 降低烟草的刺激性, 改进吃味, 提高烟气质。

实施例:

1、选用 10 克 β —紫罗兰酮和 10 毫升 95% 乙醇, 再加入 0.4 克四氢硼钠, 在 10℃ 温度下, 反应 1 小时, 得到 0.8 克 β —紫罗兰醇 (反应收率 80%); 8 克 β —紫罗兰醇按等量摩尔加入单过氧邻苯二甲酸乙醚溶液和固体碳酸钾, 在 10℃ 温度下, 反应 10 小时, 得 5.2 克 5, 6—环氧化— β

—紫罗兰醇（反应收率 65%）；5.2 克 5,6—环氧化— β —紫罗兰醇再加入 4 倍于体积的 10% 硫酸和冰乙酸，在 10℃ 温度下，搅拌 24 小时，得到最终合成物大豆—5,8—二烯—4—酮（反应收率为 38%）。

2、选用 10 克 β —紫罗兰酮和 10 毫升 95% 乙醇，再加入 0.6 克四氢铝锂，在室温度下，反应 3 小时，得到 10 克 β —紫罗兰醇（反应收率 100%）；按等量摩尔加入邻氯过氧苯甲酸乙醚溶液和固体碳酸钾，在室温度下，反应 15 小时，得 10 克 5,6—环氧化— β —紫罗兰醇（反应收率 100%）；再加入 8 倍于体积的干燥苯和催化量对甲苯磺酸，在室温度下回流搅拌 24 小时，得到最终合成物大豆—5,8—二烯—4—酮（反应收率为 72%）。

3、选用 10 克 β —紫罗兰酮和 10 毫升 95% 乙醇，再加入 1 克氢化钙，在 35℃ 温度下，反应 4 小时，得到 10 克 β —紫罗兰醇（反应收率 100%）；按等量摩尔加入间氯过氧苯甲酸乙醚溶液和固体碳酸钾，在 35℃ 温度下，反应 20 小时，得 10 克 5,6—环氧化— β —紫罗兰醇（反应收率 100%）；再加入 4 倍于体积的 30% 硫酸，在 0℃ 温度下搅拌 24 小时，得到最终合成物大豆—5,8—二烯—4—酮（反应收率为 51%）。

以本发明合成物大豆—5,8—二烯—4—酮为主要成份配制成 2% 乙醇溶液，在烤烟型云南烟丝或者混合型烟丝中，分别按不同剂量加入每支卷烟中，经评吸后发现该单体香料对烟草品质改善效果很好，具有明显增加烟草香味，提高烟气质及掩盖杂气，对烤烟明显优于混和型。在所选的叶组中，烤烟型适宜用量为 0.1-1PPM，混合型为 0.5-5PPM。

大豆—5,8—二烯—4—酮外观为无色至浅黄色油状液体，其化验的物理指标 TLC（展开剂为环己烷乙醚之比为 5 比 1）为：

Rf 为 0.42 至 0.46；

IR: $\nu_{\max}$: 3030, 3015, 1690, 1462cm

120—128℃/7MMHg；

MS(m/e): 192(M), 177(M-15), 169, 41 等。

在今后应用中,要根据不同地区烟叶的特点,要求调制的不同卷烟的风格以及此香料在调香过程中与其它香料的协调性等方面因素,具体分析,确定本发明合成物在卷烟中的用量,从而达到最满意的效果。除上述应用外,本发明合成物还可以应用于食品、化妆品等领域。

说明书附图

