



(21) 申请号 202011458331.1

A24B 15/26 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.10

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 110790737 A, 2020.02.14

申请公布号 CN 112553003 A

CN 110938050 A, 2020.03.31

(43) 申请公布日 2021.03.26

CN 110713476 A, 2020.01.21

(73) 专利权人 河南中烟工业有限责任公司

CA 2081689 A1, 1994.04.30

地址 450000 河南省郑州市郑东新区榆林
南路16号

CN 110862365 A, 2020.03.06

CN 110818665 A, 2020.02.21

CN 101397313 A, 2009.04.01

(72) 发明人 马宇平 陈芝飞 席高磊 王清福

马胜涛 刘强 蔡莉莉 赵旭

赵志伟

He Li et.al. Formation of 2,3-dihydro-
3,5-Dihydroxy-6-Methyl-4 (H) -Pyran-4-One
(DDMP) in glucose-amino acids Maillard
reaction by dry-heating in comparison to
wet-heating.《Food Science and
Technology》.2019,

(74) 专利代理机构 北京维澳专利代理有限公司
11252

专利代理师 王立民 曾晨

高文梅等. 钨催化呋唑合成乙酰氧化的新方
法.《合成化学》.2020, (第07期),

(51) Int. Cl.

C07D 309/32 (2006.01)

C11B 9/00 (2006.01)

A24B 3/12 (2006.01)

审查员 管璐静

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种彰显中式卷烟甜味特性的香原料的制
备方法及应用

(57) 摘要

本发明涉及一种彰显中式卷烟甜味特性的
香原料的制备方法及应用。通过乙基麦芽酚发生
乙酰化反应得到乙基麦芽酚乙酸酯,然后氢化还
原得到二氢乙基麦芽酚乙酸酯,再与乙酰氧化试
剂反应得到二氢乙基麦芽酚二乙酸酯,最后利用
脂肪酶水解得到2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-
4H-吡喃-4-酮。与现有技术相比,本发明反应收
率显著提升,而且本技术反应工艺操作简便,能
够进行大规模生产,具有广泛的应用前景。该香
原料添加至卷烟中可以丰富烟香,增加烟气透发
性和细腻程度,改善余味舒适性,增加口腔甜润
感,进而彰显中式卷烟“甜味”特征,具有潜在应
用价值。

1. 一种彰显中式卷烟甜味特性的香原料的制备方法, 香原料为2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮, 其特征在于, 包括以下制备步骤:

(1) 乙基麦芽酚乙酸酯制备: 在反应瓶中, 依次加入乙基麦芽酚和乙酰化试剂, 60~120 °C 反应4~6 h后, 向反应液加乙酸乙酯稀释, 搅拌下分批加入饱和碳酸氢钠溶液, 至不再有气泡生成, 有机相用饱和NaCl溶液洗涤, 分出有机层并用无水Na₂SO₄干燥, 减压蒸除溶剂, 得淡黄色油状物乙基麦芽酚乙酸酯;

(2) 二氢乙基麦芽酚乙酸酯的制备: 将乙基麦芽酚乙酸酯溶于乙酸乙酯中, 加入氢化催化剂, 于氢气气氛下室温反应4~6 h, 反应结束后抽滤, 滤液减压浓缩, 得到二氢乙基麦芽酚乙酸酯;

(3) 二氢乙基麦芽酚二乙酸酯的制备: 在反应瓶中, 依次加入二氢乙基麦芽酚乙酸酯、乙酰氧化试剂和溶剂, 于60~120 °C 反应10~12 h, 反应液冷却后, 用饱和NaCl溶液洗涤, 分出有机层, 并用无水Na₂SO₄干燥, 减压蒸除溶剂, 残留物进行硅胶柱层析, 得到无色油状物二氢乙基麦芽酚二乙酸酯;

(4) 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的制备: 在反应瓶中, 依次加入二氢乙基麦芽酚二乙酸酯、脂肪酶和溶剂, 0~80 °C 反应3 h, 用二氯甲烷萃取有机层, 无水Na₂SO₄干燥, 减压蒸除溶剂, 残留物进行硅胶柱层析, 得到无色油状物2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮;

所述步骤(3)中乙酰氧化试剂为四乙酸铅、三乙酸锰或乙酸银中的一种, 二氢乙基麦芽酚乙酸酯和乙酰氧化试剂的摩尔比为1:(0.5~3), 反应溶剂为苯、甲苯或环己烷中的一种; 反应温度为60~120 °C。

2. 根据权利要求1所述的彰显中式卷烟甜味特性的香原料的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(1)中乙酰化试剂为乙酸酐或乙酰氯中的一种。

3. 根据权利要求1所述的彰显中式卷烟甜味特性的香原料的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(1)中乙基麦芽酚和乙酰化试剂的摩尔比为1:(1~3), 反应温度为60~120 °C。

4. 根据权利要求1所述的彰显中式卷烟甜味特性的香原料的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(2)中氢化催化剂为钨碳、兰尼镍、三(三苯基膦)氯化铑中的一种; 乙基麦芽酚乙酸酯与氢化催化剂质量比为1:(0.05~0.5)。

5. 根据权利要求1所述的彰显中式卷烟甜味特性的香原料的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(4)中脂肪酶为皱褶假丝酵母脂肪酶或猪胰腺脂肪酶中的一种; 二氢乙基麦芽酚二乙酸酯与脂肪酶质量比为的比例1:(0.01~0.5); 反应溶剂为乙腈、甲苯或水中的一种; 反应温度为0~80 °C。

一种彰显中式卷烟甜味特性的香原料的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于烟用香原料合成技术领域,具体涉及一种彰显中式卷烟“甜味”特性的香原料—2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 烟气“甜味”是影响卷烟感官质量和风格特征的关键指标,是中式卷烟区别于美式、英式、日式等卷烟的重要标志之一。为了彰显这一特征,中式卷烟调香中通常使用糖类、浸膏及美拉德反应物等物质;这些物质之所以能使烟气产生甜味,主要是因为其含有或裂解产生吡喃酮类、脱水糖类等挥发性甜味物质,但由于这些甜味物质含量极低,导致卷烟“甜味”特征彰显效果不佳。因此,直接使用挥发性甜味物质作为香原料,可显著提升烟气中甜味物质含量,有效彰显中式卷烟“甜味”特征。

[0003] 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮(DDMP)属于吡喃烯醇酮类化合物,添加至卷烟当中,可明显提升卷烟烟气回甜感,凸显卷烟“甜”和“润”的口感特征,与烟气“甜味”呈显著正相关。国内外关于2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的合成及应用研究鲜有报道。因此,开展2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的合成及其在卷烟中应用研究,对于彰显中式卷烟“甜味”风格特性具有重要意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种操作简单、产率高、易规模化生产的彰显中式卷烟“甜味”特性的香原料——2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮制备方法及应用。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

[0006] 一种彰显中式卷烟甜味特性的香原料的制备方法,香原料为2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮,包括以下制备步骤:

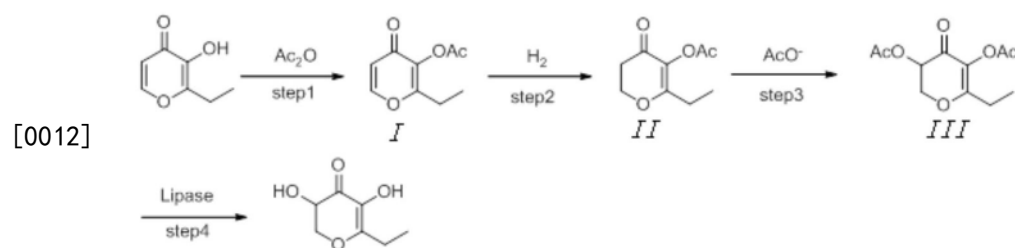
[0007] 1) 由乙基麦芽酚制备乙基麦芽酚乙酸酯I;

[0008] 2) 由乙基麦芽酚乙酸酯I制备二氢乙基麦芽酚乙酸酯II;

[0009] 3) 由二氢乙基麦芽酚乙酸酯II制备二氢乙基麦芽酚二乙酸酯III;

[0010] 4) 由二氢乙基麦芽酚二乙酸酯III制备2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮;

[0011] 其结构式制备步骤为:



[0013] 具体制备步骤为:

[0014] (1) 乙基麦芽酚乙酸酯I制备:在反应瓶中,依次加入乙基麦芽酚和乙酰化试剂,60~120℃反应4~6h后,向反应液加乙酸乙酯稀释,搅拌下分批加入饱和碳酸氢钠溶液,至不再有气泡生成,有机相用饱和NaCl溶液洗涤,分出有机层并用无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,得淡黄色油状物乙基麦芽酚乙酸酯I;

[0015] (2) 二氢乙基麦芽酚乙酸酯II的制备:将乙基麦芽酚乙酸酯I溶于乙酸乙酯中,加入氢化催化剂,于氢气气氛下室温反应4~6h,反应结束后抽滤,滤液减压浓缩,得到二氢乙基麦芽酚乙酸酯II;

[0016] (3) 二氢乙基麦芽酚二乙酸酯III的制备:在反应瓶中,依次加入二氢乙基麦芽酚乙酸酯II、乙酰氧化试剂和溶剂,于60~120℃反应10~12h,反应液冷却后,用饱和NaCl溶液洗涤,分出有机层,并用无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,得到无色油状物二氢乙基麦芽酚二乙酸酯III;

[0017] (4) 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的制备:在反应瓶中,依次加入二氢乙基麦芽酚二乙酸酯III、脂肪酶和溶剂,0~80℃反应3h,用二氯甲烷萃取有机层,无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,得到无色油状物2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮(IV)。

[0018] 进一步的,所述步骤(1)中乙酰化试剂为乙酸酐或乙酰氯中的一种。

[0019] 进一步的,所述步骤(1)中乙基麦芽酚和乙酰化试剂的摩尔比为1:(1~3),反应温度为60~120℃。

[0020] 进一步的,所述步骤(2)中氢化催化剂为钨碳、兰尼镍、三(三苯基膦)氯化铑中的一种;乙基麦芽酚乙酸酯I与氢化催化剂质量比为1:(0.05~0.5)。

[0021] 进一步的,所述步骤(3)中乙酰氧化试剂为四乙酸铅、三乙酸锰或乙酸银中的一种,二氢乙基麦芽酚乙酸酯II和乙酰氧化试剂的摩尔比为1:(0.5~3),反应溶剂为苯、甲苯或环己烷中的一种;反应温度为60~120℃。

[0022] 进一步的,所述步骤(4)中脂肪酶为皱褶假丝酵母脂肪酶或猪胰腺脂肪酶中的一种;二氢乙基麦芽酚二乙酸酯III与脂肪酶质量比为1:(0.01~0.5);反应溶剂为乙腈、甲苯或水中的一种;反应温度为0~80℃。

[0023] 一种彰显中式卷烟甜味特性的香原料的应用,上述任一项中的香原料应用于卷烟中。

[0024] 优选的,所述香原料的醇溶液喷洒于烟丝上。

[0025] 优选的,所述香原料的添加量为烟丝质量的1~50ppm。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] 本技术方案以乙基麦芽酚为起始原料,通过四步反应合成制备了2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮,与现有技术制备方法的收率相比,本发明反应收率显著提升,总收率高达79.4%,而且本发明反应工艺简单、操作简便,能够进行大规模生产,具有广泛的应用前景。该香原料添加至卷烟中可以丰富烟香,增加烟气透发性和细腻程度,改善余味舒适性,增加口腔甜润感,进而彰显中式卷烟“甜味”特征,具有潜在应用价值。

具体实施方式

[0028] 以下通过实施例来详细说明本发明的技术方案,以下的实施例仅是示例性的,仅能用来解释和说明本发明的技术方案,而不能解释为是对本发明技术方案的限制。

[0029] 具体的结构式制备步骤为:

[0030] 实施例1

[0031] 乙基麦芽酚乙酸酯的制备:在50mL的圆底烧瓶中,依次加入乙基麦芽酚 (1.40g, 10mmol) 和乙酸酐 (2.04g, 20mmol), 90℃反应6h后,向反应液加入100mL乙酸乙酯稀释,搅拌下分批加入饱和碳酸氢钠溶液,至不再有气泡生成,有机相用饱和NaCl溶液洗涤2次,分出有机层并用无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,得淡黄色油状物1.78g,产率97.8%,产物乙基麦芽酚乙酸酯可直接进行下一步反应。

[0032] 二氢乙基麦芽酚乙酸酯的制备:在100mL的圆底烧瓶中,向圆底烧瓶中分别加入乙基麦芽酚乙酸酯 (1.82g, 10mmol), 5%钨碳 (0.2g), 乙酸乙酯20mL,氮气置换3次,氢气置换3次,然后在氢气气氛下室温反应3h (TLC 监测,原料反应完立即停止反应)。反应液抽滤,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,石油醚/乙酸乙酯=3/1洗脱,得到无色油状物二氢乙基麦芽酚乙酸酯1.75g,产率92.4%。

[0033] 二氢乙基麦芽酚二乙酸酯的制备:在100mL的圆底烧瓶中,加入二氢乙基麦芽酚乙酸酯 (1.84g, 10mmol) 溶于20mL无水甲苯,通氮气10min除氧气,然后加入四乙酸铅 (8.86g, 20mmol) 于100℃反应12h。反应液冷却后,用饱和NaCl溶液洗涤2次,分出有机层,无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,二氯甲烷/乙酸乙酯=50/1洗脱,得到无色油状物二氢乙基麦芽酚二乙酸酯2.22g,产率91.7%。

[0034] 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的制备:二氢乙基麦芽酚二乙酸酯 (1.09g, 4.5mmol) 溶于20mL水,加入50mg皱褶假丝酵母菌脂肪酶 (*Candida rugosa*), 室温反应3h,水相用二氯甲烷萃取3次,合并有机层,无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,得到无色油状物 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮0.68g,产率95.8%,经过计算四步反应总收率79.4%。

[0035] 实施例2

[0036] 乙基麦芽酚乙酸酯的制备:在50mL的圆底烧瓶中,依次加入乙基麦芽酚 (1.40g, 10mmol) 和乙酰氯 (1.57g, 20mmol), 90℃反应6h后,向反应液加入100mL乙酸乙酯稀释,搅拌下分批加入饱和碳酸氢钠溶液,至不再有气泡生成。将有机相用饱和NaCl溶液洗涤2次,分出有机层并用无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,得淡黄色油状物乙基麦芽酚乙酸酯1.64g,产率90.1%,乙基麦芽酚乙酸酯可直接进行下一步反应。

[0037] 二氢乙基麦芽酚乙酸酯的制备:在100mL的圆底烧瓶中,向圆底烧瓶中分别加入乙基麦芽酚乙酸酯 (1.82g, 10mmol), 雷尼镍 (0.2g), 乙酸乙酯 20mL,氮气置换3次,氢气置换3次,然后在氢气气氛下反应3h (TLC监测,原料反应完立即停止反应)。反应液抽滤,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,石油醚/乙酸乙酯=3/1洗脱,得到无色油状物二氢乙基麦芽酚乙酸酯1.48g,产率80.4%。

[0038] 二氢乙基麦芽酚二乙酸酯的制备:在100mL的圆底烧瓶中,加入二氢乙基麦芽酚乙酸酯 (1.84g, 10mmol) 溶于20mL无水甲苯,通氮气10min除氧气,然后加入乙酸银 (3.34g, 20mmol) 于100℃反应12h。反应液冷却后,用饱和NaCl溶液洗涤2次,分出有机层,无水Na₂SO₄

干燥,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,二氯甲烷/乙酸乙酯=50/1洗脱,得到无色油状物二氢乙基麦芽酚二乙酸酯1.99g,产率82.2%。

[0039] 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的制备:将二氢乙基麦芽酚二乙酸酯(1.09g,4.5mmol)溶于20mL甲苯,加入50mg皱褶假丝酵母菌脂肪酶,50℃反应3h,水相用二氯甲烷萃取3次,合并有机层,无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,得到无色油状物2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮0.58g,产率81.7%,经过计算四步反应总收率48.6%。

[0040] 实施例3

[0041] 乙基麦芽酚乙酸酯的制备:在50mL的圆底烧瓶中,依次加入乙基麦芽酚(1.40g,10mmol)和乙酸酐(1.02g,10mmol),90℃反应6h后,90℃反应6h后,向反应液加入100mL乙酸乙酯稀释,搅拌下分批加入饱和碳酸氢钠溶液,至不再有气泡生成。将有机相用饱和NaCl溶液洗涤2次,分出有机层并用无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,得淡黄色油状物乙基麦芽酚乙酸酯1.62g,产率89.0%,乙基麦芽酚乙酸酯可直接进行下一步反应。

[0042] 二氢乙基麦芽酚乙酸酯的制备:在100mL的圆底烧瓶中,向圆底烧瓶中分别加入乙基麦芽酚乙酸酯(1.82g,10mmol),三(三苯基膦)氯化铑(0.2g),乙酸乙酯20mL,氮气置换3次,氢气置换3次,然后在氢气气氛下反应3h(TLC监测,原料反应完立即停止反应)。反应液抽滤,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,石油醚/乙酸乙酯=3/1洗脱,得到无色油状物二氢乙基麦芽酚乙酸酯1.51g,产率82.1%。

[0043] 二氢乙基麦芽酚二乙酸酯的制备:在100mL的圆底烧瓶中,加入二氢乙基麦芽酚乙酸酯(1.84g,10mmol)溶于20mL无水甲苯,通氮气10min除氧气,然后加入三乙酸锰(5.36g,20mmol)于100℃反应12h。反应液冷却后,用饱和NaCl溶液洗涤2次,分出有机层,无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,二氯甲烷/乙酸乙酯=50/1洗脱,得到无色油状物二氢乙基麦芽酚二乙酸酯1.91g,产率78.9%。

[0044] 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的制备:二氢乙基麦芽酚二乙酸酯(1.09g,4.5mmol)溶于20mL乙腈,加入50mg猪胰腺脂肪酶,室温反应3h,水相用二氯甲烷萃取3次,合并有机层,无水Na₂SO₄干燥,减压蒸除溶剂,残留物进行硅胶柱层析,得到无色油状物0.55g,产率77.5%,经过计算四步反应总收率44.7%。

[0045] 香原料性能测试:

[0046] 称取一定量的上述任一实施例制备的2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮(DDMP),用乙醇稀释成5%的溶液,备用。称取100g未加香加料的空白卷烟烟丝,均匀平铺于干净的托盘中,将2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮的乙醇溶液均匀喷洒在烟丝上,制得2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮与烟丝比重1ppm、5ppm、10ppm、20ppm、30ppm和50ppm的加香烟丝,密封放置4h,放入50℃烘箱烘干,用蒸馏水加湿至标准水分(12%),卷制成标准烟支,平衡水分(湿度60%±2%,温度22±1℃)48h后进行评吸。对照样为空白卷烟,对照样在相同温度和湿度条件下平衡48h。

[0047] 表1加香评吸结果

	实验烟支	用量	评吸结果 (与对照样对比)
[0048]	2,3- 二 氢 -3,5- 二 羟 基 -6- 乙 基	1 ppm	甜味稍有增加，作用不明显
		5 ppm	甜味稍有增加，余味稍有改善，其它作用不明显
		10 ppm	甜味增加，香气质稍有提升，刺激性稍有降低，烟 气细腻柔和，余味有改善，舒适性增加
		20 ppm	甜味增加，回甜持久，香气质提升，烟气透发，无
[0049]	-4H- 吡 喃 -4- 酮		杂气，余味干净舒适
		30 ppm	甜味增加，回甜持久，香气质提升，香气量增加， 烟气透发，无杂气，余味干净舒适
		50 ppm	甜味增加，回甜持久，口腔干燥感和刺激感增加， 余味稍有不适感，有焦枯气息

[0050] 由表1可知:2,3-二氢-3,5-二羟基-6-乙基-4H-吡喃-4-酮(香原料)具有明显改善和修饰卷烟香气、降低刺激性、改善吸味、使余味干净而舒适的作用。其在味觉上呈现出的“甜”突出,具有显著提升卷烟烟气“回甜”特性,凸显卷烟“甜”和“润”的口感特征。但用量为50ppm时,产生有焦枯气息,卷烟香气质降低,产生不舒适,余味变差,建议用量:20~30ppm。

[0051] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变形,本发明的范围由所附权利要求及其等同限定。