

# 3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮的合成及在线热裂解研究

李石头, 李山, 王莹莹, 贾春晓, 毛多斌

(郑州轻工业学院烟草科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**对3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮的合成及在线热裂解进行了研究.以异亚丙基丙酮、乙酰乙酸乙酯为原料,经Michael加成和Robinson环合得到2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-羧酸乙酯;再经乙二醇缩酮化、水解、 $\text{NaBH}_4$ 还原得到2,6,6-三甲基-4-羟基-1-环己烯-1-羧酸乙酯;最后经与烯丙基锂反应得到目标产物3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮.对目标产物结构进行了GC-MS,IR,LC-ESI-MS, $^1\text{H}$  NMR, $^{13}\text{C}$  NMR表征.在线热裂解GC-MS,分析结果表明,3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮在300℃基本不裂解,在600℃,750℃,900℃能裂解出 $\beta$ -大马酮、异佛尔酮等重要烟草香味物质.

**关键词:**3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮;合成;热裂解

中图分类号:TQ655;TS264.3 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2013.02.015

## Synthesis of 3-hydroxy- $\beta$ -damascone and its pyrolysis analysis

LI Shi-tou, LI Shan, WANG Ying-ying, JIA Chun-xiao, MAO Duo-bin

(College of Tobacco Science and Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The synthetic technology of 3-hydroxy- $\beta$ -damascone and its pyrolysis analysis were performed. Firstly ethyl 2,6,6-trimethyl-4-oxo-2-cyclohexene-1-carboxylate was obtained by reactions of Michael addition and Robinson cyclization with mesityl oxide and ethyl acetoacetate as starting materials, then it was ketalized with ethylene glycol, and was hydrolyzed and reduced by sodium borohydride to afford ethyl 2,6,6-trimethyl-4-hydroxy-1-cyclohexene-1-carboxylate, finally the obtained compound was coupled with allyl-lithium to give the title compound 3-hydroxy- $\beta$ -damascone. The structure of 3-hydroxy- $\beta$ -damascone was characterized by GC-MS, IR, LC-ESI-MS,  $^1\text{H}$  NMR, and  $^{13}\text{C}$  NMR. The pyrolysis results of 3-hydroxy- $\beta$ -damascone showed that it could hardly be pyrolyzed at 300℃, but could be pyrolyzed at 600℃, 750℃, 900℃ to produce  $\beta$ -damascenone, isophorone, etc, which are important flavoring compositions in tobacco.

**Key words:** 3-hydroxy- $\beta$ -damascone; synthesis; pyrolysis

## 0 引言

(2,6,6-三甲基-4-羟基-1-环己烯-1-基)

-2-丁烯-1-酮,是一种重要的天然致香成分,存

3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮的化学名称为1-存在于烟草<sup>[1-3]</sup>、葡萄酒<sup>[4]</sup>等天然体系中.目前,国内

收稿日期:2013-02-24

作者简介:李石头(1986—),男,河南省平顶山市人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为烟草化学与香精香料.

通信作者:毛多斌(1962—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学与香精香料.

外研究主要集中在对其在天然产物中的提取、分离和分析方面<sup>[5]</sup>,而对其合成仅见 T. Yasuko 等<sup>[6]</sup>的报道,对其热裂解研究尚未见有文献报道. 研究 3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮合成及裂解对于烟草香味物质的开发具有重要价值<sup>[7-8]</sup>. 本文拟以价廉的异亚丙基丙酮和乙酰乙酸乙酯为起始原料<sup>[9]</sup>,在文献<sup>[6]</sup>报道基础上,采用改进的技术路线和工艺,用五步法合成得到目标产物,并对产物进行在线热裂解分析.

## 1 实验

### 1.1 试剂及仪器

药品与试剂:异亚丙基丙酮,乙酰乙酸乙酯(CP),国药集团化学试剂有限公司产;乙二醇(CP),天津科密欧试剂有限公司产;烯丙基苯基醚(AR),百灵威科技有限公司产;金属锂(CP),成都西亚试剂有限公司产;其余试剂均为国产化学纯.

仪器:Thermo Fisher Scientific LTQ XL 液相色谱-质谱联用仪,美国 Thermo 公司产;DPX-400 (400 Hz)核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司产;红外光谱仪(FT-IR),T5700 美国 Nicole 公司产;Agilent GC6890-MS5973N 型气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司产;CDS 5000 热裂解仪,美国 CDS 公司产;配备热裂解专用石英管等.

### 1.2 合成操作方法

**1.2.1 2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-羧酸乙酯的合成** 在 250 mL 的三口烧瓶中加入异亚丙基丙酮 19.6 g 和乙酰乙酸乙酯 26.0 g,催化剂氯化锌 4.1 g,苯和正庚烷各 80 mL,加热至 110 °C 在搅拌条件下回流反应 48 h,反应过程中产生的水从分水器中分离,反应混合物冷却,依次用 5% 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液 50 mL、饱和食盐水(100 mL × 3)、水(100 mL × 2)洗涤,分离有机层并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥、过滤,旋蒸除去有机溶剂,得到浅黄棕色的油状液体,减压蒸馏收集 76 ~ 77 °C (26.6 Pa) 的馏分,得产物 23.5 g,产率为 56%. 经 GC-MS, IR 表征,产物结构为 2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-羧酸乙酯.

**1.2.2 2,6,6-三甲基-4-氧代-1-环己烯-1-羧酸乙酯缩酮的合成** 在 250 mL 三口烧瓶中加入 2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-羧酸乙酯 10.0 g,乙二醇 29.7 g,对甲苯磺酸 0.35 g,苯 150 mL 在搅拌条件下加热回流 24 h,反应过程中产

生的水从分水器中分离,反应混合物冷却,依次用 5% 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液(50 mL × 2)、饱和食盐水(80 mL × 3)、水(80 mL × 2)洗涤,无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥、过滤,旋蒸除去有机溶剂得到黄棕色的油状液体,硅胶柱分离纯化(正己烷:乙醚为 7:4). 得到 9.7 g,产率 80%. 经 GC-MS, IR 表征,产物结构为 2,6,6-三甲基-4,4-乙二氧基-1-环己烯-1-羧酸乙酯.

**1.2.3 2,6,6-三甲基-4-羟基-1-环己烯-1-羧酸乙酯的合成** 把分离纯化的 2,6,6-三甲基-4,4-乙二氧基-1-环己烯-1-羧酸乙酯 8.0 g 加入到 150 mL 烧瓶中,然后加入 70% 的 HClO<sub>4</sub>: THF: H<sub>2</sub>O 为 2:3:1 的混合液 72 mL. 在 5 °C 的条件下水解 4 min,往混合物中加入 5% 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液洗涤至中性,用乙醚萃取有机相,无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥,旋蒸除掉有机溶剂得到产物 2,6,6-三甲基-4-氧代-1-环己烯-1-羧酸乙酯. 不经纯化直接加入到 250 mL 的圆底烧瓶中,加入甲醇 80 mL,在 0 °C 的条件下加入 3 摩尔当量的 NaBH<sub>4</sub> 还原, TLC 监控,搅拌反应 4 h. 加入 15 mL 水淬灭,混合物旋蒸除去有机溶剂,乙醚萃取,无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥、过滤,旋蒸除去有机溶剂,硅胶柱纯化(正己烷:乙醚为 2:1)得到 4.8 g 产物,产率为 72%. 经 GC-MS, IR 表征,产物结构为 2,6,6-三甲基-4-羟基-1-环己烯-1-羧酸乙酯.

**1.2.4 3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮的合成** 在氮气保护下往 250 mL 的三口烧瓶中加入新蒸并用金属 Na 干燥的 THF 50 mL,加新切的金属锂 4.2 g,磁力搅拌,把 6.7 g 烯丙基苯基醚溶解在 25 mL 乙醚中,逐滴加入锂的悬浮液中,在 -20 °C 下搅拌反应,待溶液变为砖红色时撤去冷酒精浴继续反应 30 min 得到烯丙基锂<sup>[10]</sup>, 2.5 g 产物 2,6,6-三甲基-4-羟基-1-环己烯-1-羧酸乙酯溶解在 10 mL 重蒸的 THF 中,在氮气保护下加入到烯丙基锂的烧瓶中,在 -15 °C 下搅拌反应 5 h,反应结束后加入 50 mL 水振荡,混合物用乙醚(50 mL × 3)萃取,合并有机层用饱和食盐水洗涤至中性,无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥、过滤、旋蒸除去有机溶剂,硅胶柱分离纯化(正己烷:乙醚为 1:2),得到淡黄色油状液体 0.74 g,产率 30%. 经 LC-ESI-MS, IR 和 NMR 表征,产物结构为 1-(2,6,6-三甲基-4-羟基-1-环己烯-1-基)-2-丁烯-1-酮,即 3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮.

### 1.3 仪器操作方法

气相色谱条件: HP-5MS 毛细管色谱柱 (30 m × 250 μm × 0.25 μm); 采用程序升温: 初温 80 °C 延时 2 min, 以 5 °C/min 升至 280 °C 保持 10 min; 进样口温度为 250 °C; 载气为高纯氮, 流速 1 mL/min; 进样量 1.0 μL, 分流比 10:1.

质谱条件: 电离方式为电子轰击, EI 源电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度为 150 °C, 电子倍增器电压 1.788 kV; 质量扫描范围 30 ~ 550 mu.

在线热裂解: 用液体进样针 (10 μL) 吸取 0.5 μL 3-羟基-β-二氢大马酮样品, 注入中空石英管中, 两端塞入石英棉, 置于热裂解仪的裂解头加热丝中, 裂解的初始温度为 40 °C, 以 20 °C/ms 的升温速率升到 300 °C, 600 °C, 750 °C, 900 °C, 持续 10 s. 在氦气氛围中, 裂解产物导入 GC-MS 分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成路线与工艺改进

经系统文献检索, 本文目标产物的合成仅见 Yasuko Tsujino 等<sup>[6]</sup>的报道, 其工艺路线是以 2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-羧酸乙酯为原料, 通过缩酮化、水解使其环上双键异构, 然后还原, 最后用烯丙基锂进攻酯键得到目标产物.

该方法存在 2 个问题, 其一, 合成所使用的原料为国内非市售原料. 其二, 合成过程采用 LiAlH<sub>4</sub> 做还原剂, 还原选择性弱, 容易把侧链上的酯羰基还原, 生成副产物较多, 目标产物产率低. 对此本文做了 2 方面改进: 1) 采用更为廉价易得的异亚丙基丙酮和乙酰乙酸乙酯为起始原料; 2) 采用选择还原性强的 NaBH<sub>4</sub> 做还原剂<sup>[11]</sup> 替代 LiAlH<sub>4</sub>. 其结果: 在同样的反应条件下, 合成 2,6,6-三甲基-4-羟基-

1-环己烯-1-羧酸乙酯的产率由原来的 60% 提高到 72%. 改进后技术路线如图 1 所示.

### 2.2 产物结构表征

**2.2.1 2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-羧酸乙酯的表征** IR 数据 ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2 965  $\text{cm}^{-1}$ , 2 874  $\text{cm}^{-1}$ , 1 731  $\text{cm}^{-1}$ , 1 669  $\text{cm}^{-1}$ , 1 638  $\text{cm}^{-1}$ , 1 444  $\text{cm}^{-1}$ , 1 372  $\text{cm}^{-1}$ , 1 152  $\text{cm}^{-1}$ . 其中 2 965  $\text{cm}^{-1}$ , 2 874  $\text{cm}^{-1}$  为饱和烃基 C—H 的伸缩振动; 1 444  $\text{cm}^{-1}$  为与氧相连的—CH<sub>3</sub> 的 C—H 的弯曲振动; 1 731  $\text{cm}^{-1}$  为 C=O 的特征吸收峰, 说明该产物的侧链上酯羰基的存在; 1 669  $\text{cm}^{-1}$  为 C=C 的伸缩振动峰; 1 638  $\text{cm}^{-1}$  为六元环上共轭的酮羰基吸收峰, 这与文献报道吻合<sup>[7]</sup>. 在此基础上 GC-MS 分析显示为单一物质, 质谱数据 ( $m/z$ ): 210, 195, 182, 165, 149, 139, 137, 123, 67. 其中 210 为分子离子峰. 综合分析确定所得产物为 2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-羧酸乙酯.

**2.2.2 2,6,6-三甲基-4-氧代-1-环己烯-1-羧酸乙酯的表征** GC-MS 分析显示为单一物质, 质谱数据 ( $m/z$ ): 210, 195, 182, 168, 165, 154, 149, 139, 137, 126, 123, 109, 98. 其中 210 为分子离子峰, 与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 确定其为产物 2,6,6-三甲基-4-氧代-1-环己烯-1-羧酸乙酯.

**2.2.3 2,6,6-三甲基-4-羟基-1-环己烯-1-羧酸乙酯的表征** IR 数据 ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3 451  $\text{cm}^{-1}$ , 2 964  $\text{cm}^{-1}$ , 2 873  $\text{cm}^{-1}$ , 1 730  $\text{cm}^{-1}$ , 1 668  $\text{cm}^{-1}$ , 1 444  $\text{cm}^{-1}$ , 1 372  $\text{cm}^{-1}$ , 1 319  $\text{cm}^{-1}$ , 1 249  $\text{cm}^{-1}$ , 1 152  $\text{cm}^{-1}$ , 1 038  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 3 451  $\text{cm}^{-1}$  为—OH 伸缩振动峰; 1 444  $\text{cm}^{-1}$ , 1 372  $\text{cm}^{-1}$  为与氧相连的—CH<sub>2</sub> 的 C—H 的弯曲振动, 再结合 1 249  $\text{cm}^{-1}$  的 C—O—C 反对称伸缩振动及 1 152  $\text{cm}^{-1}$  的 C—O—C 对称伸

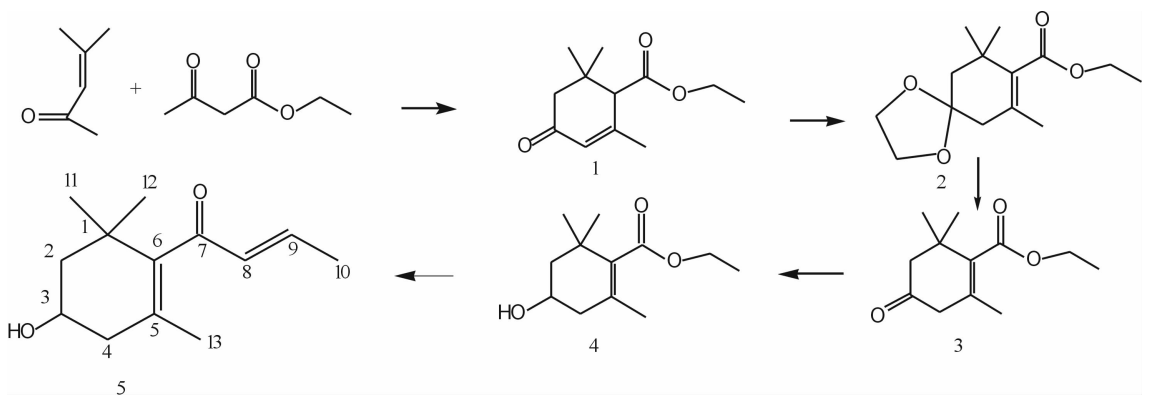


图 1 3-羟基-β-二氢大马酮的合成路线

缩振动,认为分子中有酯基(COOR)存在,即侧链酯基的C=O并没有被还原,从而说明环上C=O被还原.在此基础上GC-MS分析显示为单一物质,质谱数据( $m/z$ ):212,197,179,167,151,139,121,107,95.其中212是分子离子峰.与产物2,6,6-三甲基-4-氧代-2-环己烯-1-羧酸乙酯比较,结合分析确定其为产物2,6,6-三甲基-4-羟基-1-环己烯-1-羧酸乙酯.

**2.2.4 3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮的表征** IR数据( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):3 367  $\text{cm}^{-1}$ ,2 923  $\text{cm}^{-1}$ ,2 873  $\text{cm}^{-1}$ ,1 710  $\text{cm}^{-1}$ ,1 649  $\text{cm}^{-1}$ ,1 623  $\text{cm}^{-1}$ ,1 443  $\text{cm}^{-1}$ ,695  $\text{cm}^{-1}$ .其中3 367  $\text{cm}^{-1}$ 为—OH伸缩振动峰,2 923  $\text{cm}^{-1}$ ,2 873  $\text{cm}^{-1}$ 为饱和烃基C—H的伸缩振动,1 710  $\text{cm}^{-1}$ 为的C=O吸收峰,1 649  $\text{cm}^{-1}$ ,1 623  $\text{cm}^{-1}$ 为C=C吸收峰.LC-ESI-MS数据LC-ESI(+)-MS( $m/z$ ):209.08[(M+H)<sup>+</sup>],231.08[(M+Na)<sup>+</sup>],247.08[(M+K)<sup>+</sup>],与3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮的分子量一致.核磁数据<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :0.960-1.253(m,6H,11-CH<sub>3</sub>,12-CH<sub>3</sub>)(11-CH<sub>3</sub>表示与编号为11号的C原子连接的H原子,C原子序号在图1中标示,下同),1.433-1.546(m,3H,13-CH<sub>3</sub>),1.731-1.770(m,2H,2-CH<sub>2</sub>-),1.923-1.945(m,3H,10-CH<sub>3</sub>),1.996-2.062(m,2H,4-CH<sub>2</sub>-),2.332-2.389(m,1H,-OH),4.079,4.091(d,1H,3-CH),6.135-6.178(m,1H,8-CH),6.690-6.781(m,1H,9-CH),H原子个数为20个,与3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮的H原子个数吻合;<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :18.4239为13-C(13-C表示编号为13号的C原子,C原子序号在图1中标示,下同),21.009为10-C,29.014和29.6519为11-C和12-C,36.297为1-C,40.807为4-C,47.751为2-C,64.764为3-C,128.079为8-C,134.369为6-C,139.819为5-C,146.383为9-C,201.756为7-C.碳谱的13个化学位移表明分子中13个化学环境不同的C原子,与3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮的C原子个数吻合.在此基础上GC-MS分析显示为单一物质,质谱数据( $m/z$ ):208,193,175,149,121,69,41.其中208为该产物的分子离子峰.综合LC-ESI-MS,IR和NMR分析,确定产物为3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮.

### 2.3 在线热裂解

卷烟热解蒸馏区的温度大约在300~900℃之

间,卷烟烟气热裂解的产物大部分在该温度段内产生.因此模拟卷烟燃吸环境,对3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮进行300℃,600℃,750℃,900℃这4个温度的在线热裂解,图2是3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮在300℃的热裂解总离子流色谱图.

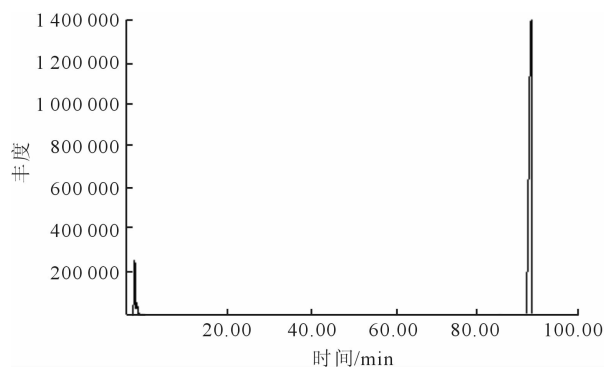


图2 3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮在300℃下裂解产物的TIC图

采用NIST02数据库对裂解产物进行检索,峰面积归一化法计算各裂解产物的相对含量,得到3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮在不同温度下的裂解产物,其结果见表1.

结合图2和表1可知,3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮在300℃下基本不裂解,只在1.86min有少量丙烯,故不在表1中列出.在600℃,750℃,900℃分别检出18,27,40种化合物,裂解率分别为19.7%,44.8%,52.7%;随着裂解温度的升高,裂解产物逐渐增多.3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮在热裂解过程中可以释放 $\beta$ -大马酮,这是3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮在高温裂解中六元环上脱掉—OH失去一分子H<sub>2</sub>O得到.生成的异佛尔酮和环柠檬醛是由3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮失去侧链上的碳链得到.裂解得到的异丙基苯甲醛、1,2-环氧- $\beta$ -二氢大马酮、4-氧代- $\beta$ -异大马酮是由3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮在高温条件下断键、重排、异构产生,这些化合物具有特定的香味,影响卷烟的烟气风格和品质.

## 3 结论

以异亚丙基丙酮、乙酰乙酸乙酯为原料采用五步法合成了目标产物3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮,改进了合成技术路线和工艺,并对目标产物进行结构表征.应用在线热裂解-气相色谱/质谱技术对目标产物在300℃,600℃,750℃,900℃的热裂解产物进行分析.结果表明,其裂解产物随着温度的升

表1 不同温度下3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮  
的裂解产物

| 保留时间/min | 裂解产物                   | 匹配度/% | 不同温度下裂解产物的含量/% |      |      |
|----------|------------------------|-------|----------------|------|------|
|          |                        |       | 600℃           | 750℃ | 900℃ |
| 1.86     | 丙烯                     | 90    | 0.97           | 2.92 | 0.47 |
| 3.65     | 2,4-己二烯                | 93    | —              | —    | 0.52 |
| 3.97     | 环己烷                    | 82    | —              | —    | 0.08 |
| 7.05     | 3-戊烯-2-酮               | 72    | —              | —    | 0.06 |
| 8.32     | 甲苯                     | 94    | 0.26           | 0.36 | 0.95 |
| 9.96     | 2-乙基丙烯醛                | 64    | —              | —    | 0.09 |
| 10.92    | 4-甲基-3-戊烯-2-酮          | 91    | —              | —    | 0.06 |
| 13.52    | 5-叔丁基-1,3-环戊二烯         | 91    | 0.41           | 0.47 | 0.88 |
| 17.23    | 对甲苯                    | 97    | 1.07           | 1.56 | 1.11 |
| 20.65    | 1,2,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯   | 91    | 0.15           | 0.11 | 0.06 |
| 28.73    | 1-乙基-3-甲苯              | 94    | —              | —    | 0.06 |
| 39.43    | 2-乙基己醇                 | 64    | —              | —    | 0.06 |
| 39.94    | $\beta$ -异佛尔酮          | 94    | 0.24           | 0.65 | 0.75 |
| 40.97    | 3,5,5-三甲基-2-环戊烯-1-酮    | 52    | —              | —    | 0.27 |
| 43.77    | 环扁桃酯                   | 82    | —              | 0.41 | 0.34 |
| 46.50    | 3-甲基苯酚                 | 95    | 0.33           | 0.42 | 0.32 |
| 47.71    | 3,5-二甲苯-2-环己烯-1-酮      | 91    | —              | —    | 0.26 |
| 49.80    | $\alpha$ -异佛尔酮         | 86    | 0.59           | 0.51 | 0.96 |
| 51.95    | 3-甲基烯基-1-甲基-环己烷        | 52    | —              | 0.11 | 0.15 |
| 55.78    | 3,5-二甲苯酚               | 96    | —              | 0.22 | 0.15 |
| 62.68    | 4-异丙基-2-环己烯-1-酮        | 50    | —              | 0.19 | 0.14 |
| 63.55    | 茉莉酮                    | 73    | —              | 0.09 | 0.12 |
| 68.17    | E- $\beta$ -大马酮        | 90    | 0.41           | 1.56 | 2.13 |
| 68.60    | Z- $\beta$ -大马酮        | 88    | —              | —    | 0.37 |
| 71.09    | 2,3-二氢-3,4,7-三甲基-1H-茚酮 | 83    | —              | —    | 0.08 |
| 72.27    | 巴豆酸乙酰基苯酯               | 50    | —              | 0.94 | 0.47 |
| 72.55    | 对二甲苯基巴豆酮               | 70    | 0.15           | —    | 0.26 |
| 73.18    | 异丙基苯甲醛                 | 75    | 0.16           | 0.20 | 0.20 |
| 73.70    | 异环柠檬醛                  | 86    | 0.41           | 0.57 | 0.85 |
| 75.51    | 2-甲氧基呋喃                | 76    | —              | 0.15 | 0.14 |
| 77.50    | 3,4-二氢-8-甲基萘           | 62    | —              | 0.1  | 0.22 |
| 79.67    | 2,6-二叔丁基对甲酚            | 97    | 0.57           | 0.85 | 0.54 |
| 81.12    | 1,2,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯   | 70    | —              | 0.43 | 0.61 |
| 81.31    | 3,4,7-三甲基-2,3-二氢茚酮     | 96    | —              | 0.25 | 0.32 |
| 81.60    | 2,4,5-三甲基-1-异戊基苯       | 58    | 0.67           | —    | 0.78 |
| 83.21    | 1,2-环氧- $\beta$ -二氢大马酮 | 58    | 0.51           | 0.52 | 0.82 |
| 83.75    | 4-氧代- $\beta$ -异大马醇    | 82    | 0.34           | 2.03 | 1.68 |
| 86.61    | 3-羟基- $\beta$ -二氢大马酮   | 52    | 80.3           | 55.2 | 47.3 |
| 87.73    | 7-甲基-1-萘酚              | 93    | —              | 0.13 | 0.11 |
| 88.27    | 4-甲氧基-3-甲基苯酚           | 50    | 0.21           | 0.25 | 0.26 |
| 89.36    | 2,6,6-三甲基-1-环己烯基乙醛     | 74    | 0.30           | 0.32 | 0.45 |

高而增多,裂解产物主要是环柠檬醛、异佛尔酮、 $\beta$ -大马酮类等六元环类香味物质,可以明显增强烟草香气,改善和提高卷烟的吸味品质.研究结果可为卷烟加香提供理论基础,具有重要的应用价值.

### 参考文献:

- [1] Anthony J N Bolt, Stephen W Purkis, John S Sadd. A damascene derivative from nicotiana tabacum[J]. Phytochemistry, 1983, 22(2):613.
- [2] Kaneko H, Arada M. 4-Hydroxy- $\beta$ -damascene and 4-Hydroxy-dihydro- $\beta$ -damascene from cigar tobacco[J]. Agric Biol Chem, 1972, 36(1):168.
- [3] Lloyd R A, Miller C W, Roberts D L, et al. Flue-cured tobacco flavor I Essence and essential oil components[J]. Tobacco Sci, 1976, 20(10):40.
- [4] Mani Naiker.  $\beta$ -damascenone-yielding precursor(s) from Cabernet Sauvignon grapes [J]. The South Pacific Journal of Natural Science, 2001, 19(1):11.
- [5] Sanja Radeka, Igor Lukic, Dordano Peršuric. Influence of different maceration treatments on the aroma profile of rosé and red wines from croatian aromatic cv. muškata ruža porecki[J]. Food Technol Biotechnol, 2012, 50(4):442.
- [6] Yasuko T, Makoto S, Hajime M, et al. A new convenient synthesis of 3-hydroxy-beta-damascene [J]. Agric Biol Chem, 1981, 45(7):1731.
- [7] 杨君, 高宏建, 张献忠, 等. 烟草香味物质及其精油应用研究进展[J]. 香精香料化妆品, 2012, 28(3):45.
- [8] 黄致喜, 黄惠成. 萜类香料化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999:178-224.
- [9] Surmatis J D, Walser A, Gibas J, et al. A study on the condensation of mesityl oxide with acetoacetic ester [J]. Organic Chemistry, 1970, 35(4):1053.
- [10] Tohn J E, Alan M J. A convenient preparation of allyllithium[J]. Organic Chemistry, 1963, 28(8):2145.
- [11] Mariappan P, Muniappan T. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 65:137.