

香料与香精

## 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷的合成及热裂解

张改红, 白冰\*, 杨静, 程传玲, 张月丽, 毛多斌

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 为了开发新型糖苷类香料, 首先以 D-葡萄糖为原料, 合成了溴代四乙酰葡萄糖(III), 再以 5-甲基糠醛(I)为原料, 经还原制备了 5-甲基糠醇(II), 化合物 II 与 III 进行糖苷化反应, 分别采用 Koenigs-Knorr 法和相转移催化法, 合成了 5-甲基糠醇-2, 3, 4, 6-四-O-乙酰- $\beta$ -D-葡萄糖苷(IV); 最后, 将化合物 IV 水解, 得到目标产物 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷(V)。中间体和产物结构经  $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR、IR、HRMS 确证, 并对糖苷 V 的热裂解性能进行了测定。结果表明: 两种糖苷化方法所得到的产物均为糖苷 IV, Koenigs-Knorr 法更优。Koenigs-Knorr 法的最佳反应条件为:  $n(5\text{-甲基糠醇}):n(\text{溴代四乙酰葡萄糖})=1:1.6$ ,  $n(5\text{-甲基糠醇}):n(\text{Ag}_2\text{CO}_3)=1:1.5$ , 回流反应 4 h, 化合物 IV 的产率为 42.9%。目标糖苷 V 热裂解后能够释放出 5-甲基糠醛、5-甲基糠醇等香味成分, 可用于食品、烟草等行业。

**关键词:** 糖苷化; 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷; 热裂解; 香料与香精

**中图分类号:** O629.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2019)02-0271-06

## Synthesis and Pyrolysis of 5-Methyl Furfuryl Alcohol- $\beta$ -D-Glucopyranoside

ZHANG Gai-hong, BAI Bing\*, YANG Jing, CHENG Chuan-ling, ZHANG Yue-li, MAO Duo-bin

(School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China)

**Abstract:** To develop a new type of glycoside flavor, firstly, 2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl bromide (III) was synthesized from D-glucose. Then, 5-methyl furfuryl alcohol (II) was prepared by a reduction reaction of 5-methylfurfural (I). Subsequently, a glycosylation reaction between compounds III and II led to 5-methyl furfuryl alcohol-2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucoside (IV) by Koenigs-Knorr method and phase transfer catalysis method, respectively. Finally, the target compound 5-methyl furfuryl alcohol- $\beta$ -D-glucoside (V) was obtained by hydrolysis of compound IV. These compounds were confirmed by  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR, IR and HRMS. The thermal pyrolysis of glucoside (V) was also studied. The results indicated that the compound IV synthesized by the two above-mentioned methods was target product, the Koenigs-Knorr method was better than phase transfer catalysis method. The optimal conditions for the preparation of compound IV by Koenigs-Knorr method were as follows:  $n(5\text{-methyl furfuryl alcohol}):n(2, 3, 4, 6\text{-tetra-O-acetyl-}\alpha\text{-D-glucopyranosyl bromide})=1:1.6$ ,  $n(5\text{-methyl furfuryl alcohol}):n(\text{silver carbonate})=1:1.5$ , refluxing time for 4 h. Under these optimal conditions, the yield of compound IV reached 42.9%. The synthesized 5-methyl furfuryl alcohol- $\beta$ -D-glucoside after pyrolysis could release 5-methyl furfural, 5-methyl furfuryl alcohol and other aromatic components, which could be used in food, tobacco and other industries.

**Key words:** glycosylation; 5-methyl furfuryl alcohol- $\beta$ -D-glucoside; pyrolysis; perfumes and essences

**Foundation item:** Science and Technology Project of Henan Province (172102210068)

糖苷是许多天然香味成分的前体物质, 常温下性质稳定, 不易挥发损失, 但在加热或酶解条件下, 糖苷键断裂后释放出香味成分, 从而可以大大提高天然香味成分的稳定性, 因此, 在食品、烟草等领

收稿日期: 2018-06-22; 定用日期: 2018-11-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180456

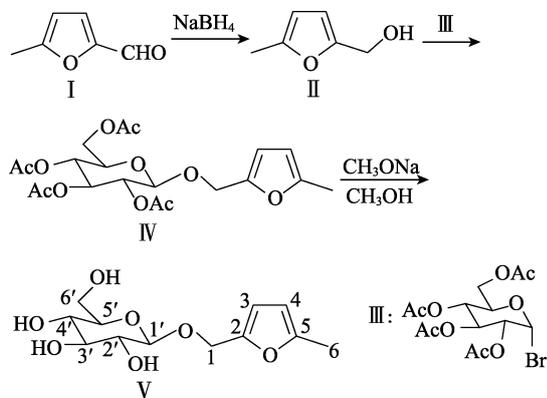
基金项目: 河南省科技攻关计划项目(172102210068)

作者简介: 张改红(1980—), 女, 博士, 副教授。联系人: 白冰(1982—), 男, 博士, E-mail: baibingzzuli@126.com。

域具有良好的应用前景<sup>[1-10]</sup>。呋喃类化合物是一类重要的杂环香味化合物<sup>[11-13]</sup>，天然存在于许多食品香气成分中<sup>[14-16]</sup>，其香气特征突出、阈值低、用量少、加香效果好，但也存在易挥发、效果不持久、高温下不稳定等问题，进而影响使用效果。如果将此类香料物质衍生化成不易挥发的物质，则具有潜在的加香应用价值。

目前，多数学者将呋喃类香料衍生化生成呋喃酸酯<sup>[17]</sup>、呋喃醇酯<sup>[18-22]</sup>。孙柏旺<sup>[23]</sup>等以呋喃醇为原料，通过酰氯酯化法两步反应制得一系列呋喃醇酯类化合物，工艺简单、成本低、产率高。所合成的呋喃醇酯类化合物性质稳定，能够产生令人愉快的焦甜香韵和花果香韵，并且效果持久、品质高。张维成<sup>[24]</sup>等以糠醛为原料，通过歧化反应制备糠酸和糠醇，糠酸和相应的醇反应合成糠酸酯类化合物，糠醇和酰氯反应合成糠醇酯类化合物。糠酸酯类主要呈烧烤香和焦香，糠醇酯主要呈水果香。迄今为止，有关呋喃醇糖苷的研究鲜见报道。5-甲基糠醇是一种天然香料<sup>[15]</sup>，因其挥发性较强，高温加工条件下不稳定，导致留香时间短，在一定程度上限制了其使用效果，若将其衍生化为糖苷香料前体，有望解决上述问题。

本文以 5-甲基糠醛 (I) 为原料，经还原生成 5-甲基糠醇 (II)，II 与溴代四乙酰葡萄糖 (III) 进行糖苷化反应，分别尝试了 Koenigs-Knorr 法和相转移催化法，均可得到 5-甲基糠醇-2, 3, 4, 6-四-O-乙酰基-β-D-葡萄糖苷 (IV)，最后将糖苷 IV 脱乙酰基得到 5-甲基糠醇-β-D-葡萄糖苷 (V)。中间体及产物结构经 NMR、IR 和 HRMS 确证。通过 Py-GC/MS 对目标产物(V)的热裂解行为进行研究，为新型香原料的研发提供参考。合成路线如下所示：



## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

5-甲基糠醛，质量分数 99%，北京百灵威科技

有限公司；D-葡萄糖及实验中用到的无机试剂，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；无水甲醇、二氯甲烷、三氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯，分析纯，天津市凯通化学试剂有限公司；硅胶担载的银盐催化剂，自制<sup>[25]</sup>；4A 分子筛，天津阿法埃莎化学有限公司。

Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 Bruker 公司；R-1001VN 旋转蒸发仪、DHJF-4002 低温恒温搅拌反应浴，郑州长城科工贸有限公司；AVANCE III 600 MHz 超导核磁共振波谱仪 (TMS 为内标)，瑞士 Bruker 公司；5250T-7890A-5975C 热裂解气质联用仪，美国 Agilent 公司；AB Sciex Triple TOF 6600 超高效液相色谱-高分辨质谱联用仪，美国 Sciex 公司。

### 1.2 合成步骤

#### 1.2.1 5-甲基糠醇 (II) 的合成

参考文献[26]，将 11 g (8 mmol) 5-甲基糠醛加到三颈瓶中，再加入 170 mL 甲醇，磁力搅拌下待反应混合物冷却到 10 °C 左右，分批缓慢将 5.7 g (12 mmol) 硼氢化钠加入到反应液中，撤掉低温恒温搅拌反应浴，室温反应，反应过程用 TLC 监测，展开剂为 *V*(石油醚) : *V*(乙酸乙酯)=2 : 1，TLC 监测至产物浓度不再变化时，停止反应，整个反应过程约 30 min。之后减压蒸除溶剂，得到无色透明液体，用 200~300 目的硅胶柱层析，*V*(石油醚) : *V*(乙酸乙酯)=9 : 1 的混合溶剂洗脱，得到无色透明液体 8.676 g，产率为 77.5%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 6.14 (d, 1H, *J* = 6 Hz), 5.90 (m, 1H), 4.51 (s, 2H), 2.27 (s, 3H)。<sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 152.57, 151.77, 108.40, 106.11, 56.59, 13.17。

#### 1.2.2 溴代四乙酰葡萄糖 (III) 的合成

参考文献[27]方法合成溴代四乙酰葡萄糖 (III)，得到白色晶体，m.p. 86~88 °C。产品置于冰箱中保存备用。

#### 1.2.3 5-甲基糠醇-2, 3, 4, 6-四-O-乙酰基-β-D-葡萄糖苷 (IV) 的合成

##### 1.2.3.1 Koenigs-Knorr 法

向 250 mL 三颈烧瓶中依次加入 1.12 g (10 mmol) 5-甲基糠醇、6.57 g (16 mmol) 溴代四乙酰葡萄糖、4 g 4A 分子筛、60 mL 干燥的二氯甲烷，室温下搅拌几分钟待原料混合均匀，加入 4.13 g (15 mmol) 新制备的 Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub> 担载)，之后升温回流反应 4 h，反应结束，抽滤，滤液减压蒸除溶剂，得淡黄色糖浆产物，硅胶柱层析分离，*V*(石油醚) : *V*(乙酸乙酯)=3 : 1 混合溶剂进行洗脱，得白色固体 1.90 g，产率为 42.9%。

### 1.2.3.2 相转移催化法

向反应瓶中加入 1.12 g (10 mmol) 5-甲基糠醇、3.2 g (23 mmol) 无水碳酸钾、30 mL 水, 加热至 60 °C, 然后搅拌下依次加入 0.64 g (2 mmol) 四丁基溴化铵, 缓慢滴加溶有 6.57 g (16 mmol) 溴代四乙酰葡萄糖的 30 mL 三氯甲烷溶液, 剧烈搅拌 10 h 后, 分出氯仿层, 水层用氯仿萃取 (20 mL $\times$ 3), 合并有机相, 然后用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 过滤, 减压浓缩, 硅胶柱层析分离, *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=3:1 混合溶剂进行洗脱, 得白色固体 1.09 g, 产率为 24.6%。

### 1.2.4 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (V) 的合成

取 0.88 g (2 mmol) 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-四乙酰糖苷溶解于 15 mL 无水甲醇中, 在低温恒温搅拌反应浴中冷却至 0 °C, 然后滴加 5 mL (0.5 mol/L) 甲醇钠的甲醇溶液, 在此温度下搅拌 3 h, 反应结束后, 反应液直接旋蒸除去甲醇, 残留物进行硅胶柱层析分离, 先用 *V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=3:1 洗脱, 再用 *V*(氯仿):*V*(甲醇)=8:1 洗脱, 得白色固体 0.49 g, 产率为 89.3%。

## 1.3 糖苷 (V) 的 Py-GC/MS 分析方法

(1) 热裂解条件: 取适量样品, 放入裂解专用石英管中, 将其置于裂解器的加热丝中, 在无氧状态下 (He 气氛), 分别对样品进行 300、600、900 °C 的热裂解分析。热裂解探头起始温度是 50 °C, 5 °C/ms 的升温速率, 最终升至 300、600 和 900 °C, 分别保持 20 s。

(2) GC/MS 条件: 色谱柱为毛细管柱 HP-5MS (30 m $\times$ 250  $\mu$ m $\times$ 0.25  $\mu$ m), 进样口温度 280 °C; 升温程序为 50 °C 保持 2 min, 以 5 °C/min 的速率升至 280 °C, 保持 7 min。载气为 He, 流速 1 mL/min, 分流比 100:1; 电离方式为 EI 离子源, 电离能量 70 eV, 传输线温度为 280 °C, 离子源温度为 230 °C, 四极杆温度为 150 °C, 扫描范围 50~550 *m/z*; 标准质谱库为 WILEY、NIST 谱库。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的结构表征

中间体 (IV) 和目标产物 (V) 的结构经 IR、<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 和 HRMS 确证。

中间体 (IV) 的结构表征如下: <sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 6.22 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H-3), 5.93 (dd, *J* = 3.0、0.6 Hz, 1H, H-4), 5.19 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H, H-1), 5.10 (t, *J* = 9.6 Hz, 1H, H-1), 5.00 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-1'), 4.69 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H, H-6'), 4.56 (t, *J* = 10.2 Hz, 2H, H-6'+H-5'), 4.27 (dd, *J* = 12.0、4.8 Hz, 1H,

H-4'), 4.18~4.10 (m, 1H, H-3'), 3.69 (ddd, *J* = 10.2、4.8、2.4 Hz, 1H, H-2'), 2.29 (s, 3H, H-6), 2.10 (s, 3H, H-Ac), 2.02 (s, 3H, H-Ac), 2.00 (s, 3H, H-Ac), 1.98 (s, 3H, H-Ac)。 <sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 170.70 (C=O), 170.30 (C=O), 169.40 (C=O), 169.37 (C=O), 153.08 (5-C), 148.33 (2-C), 111.42 (3-C), 106.39 (4-C), 98.74 (Glu-1'), 72.81 (Glu-2'), 71.79 (Glu-3'), 71.12 (Glu-5'), 68.39 (Glu-4'), 62.84 (1-C), 61.92 (Glu-6'), 20.75 (CH<sub>3</sub>), 20.61 (CH<sub>3</sub>), 20.59 (CH<sub>3</sub>), 20.56 (CH<sub>3</sub>), 13.62 (6-C)。 IR (KBr),  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 2945, 1753, 1737, 1567, 1437, 1363, 1245, 1207, 1164, 1129, 1084, 1040, 997, 969, 906, 788, 697。 HR-ESI/MS (*m/z*): C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>, calcd, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>=460.1813, found 460.1814。

目标产物 (V) 的结构表征如下: <sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 6.30 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H, H-3), 5.97 (dd, *J* = 3.0、0.6 Hz, 1H, H-4), 4.77 (d, *J* = 12.6 Hz, 1H, H-1), 4.60 (d, *J* = 12.6 Hz, 1H, H-1), 4.37 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H-1'), 3.91 (dd, *J* = 12.0、2.4 Hz, 1H, H-6'), 3.71 (dd, *J* = 12.0、5.4 Hz, 1H, H-6'), 3.43~3.36 (m, 1H, H-5'), 3.34 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-4'), 3.30 (dd, *J* = 5.4、2.4 Hz, 1H, H-3'), 3.27~3.22 (m, 1H, H-2'), 2.27 (s, 3H, H-6)。 <sup>13</sup>CNMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 152.50 (5-C), 149.28 (2-C), 110.80 (3-C), 106.03 (4-C), 101.27 (Glu-1'), 76.51 (Glu-2'), 73.54 (Glu-3'), 70.19 (Glu-5'), 62.27 (2C, Glu-4', 1-C), 61.41 (Glu-6'), 12.28 (6-C)。 IR (KBr),  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>: 3537, 3323, 3187, 2921, 2864, 1567, 1355, 1221, 1164, 1073, 1016, 999, 896, 794, 766, 597。 HR-ESI/MS (*m/z*): C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> calcd, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>= 292.1391, found 292.1389。

由 <sup>1</sup>HNMR 谱数据可知, 中间体 IV 和目标产物 V 中 H 的数量、化学位移与它们结构中的 H 一一对应, 由于目标产物 V 的 <sup>1</sup>HNMR 谱所用溶剂是 CD<sub>3</sub>OD, 故糖环上的 4 个—OH 氢信号被屏蔽, 在谱图上没有显示。化合物 IV 和 V 的 <sup>1</sup>HNMR 谱上的共同特征是都含有葡萄糖的吡喃环结构单元, 即含有吡喃环上质子 1'、2'、3'、4'、5'。同时还含有 5-甲基呋喃环结构单元, 即含有质子 1、3、4、6。这两个化合物最显著的区别在于 <sup>1</sup>HNMR 谱上, 中间体 IV 含有 4 个乙酰基的甲基氢, 而目标产物 V 则不含有乙酰基的甲基氢。并且, 中间体 IV 的 4 个乙酰基的甲基氢的化学位移有细微的差别, 这可能是由于吡喃葡萄糖环的非对称结构造成的, 糖环上有 5 个手性碳, 导致 4 个乙酰基的甲基氢化学位移略有不同。在 <sup>13</sup>CNMR 谱上, 中间体 IV 的 4 个羰基碳化学位移分别为 169.75、169.32、168.42(2C), 目标产物 V 中则不含羰基碳。

红外光谱上, 中间体 IV 的 1753、1737 cm<sup>-1</sup> 为羰基的 C=O 双键伸缩振动吸收带, 目标产物 V 中没

有 C=O 伸缩振动吸收带, 反而多了 3537、3323、3187  $\text{cm}^{-1}$  羟基缔合状态的伸缩振动吸收带。可见, 目标产物 V 相对于中间体 IV 少了乙酰基, 多了羟基。HRMS 数据误差在合理范围内。由此判断, 所制得的分别为化合物 IV 和 V。

中间体 IV 和目标产物 V 的构型可根据氢谱中糖环 1' 位和 2' 位质子的偶合常数来判断<sup>[28]</sup>。在葡萄糖的吡喃环中,  $\text{C}_{2\text{-H}}$  始终处于  $\alpha$  键, 当  $\text{C}_{1\text{-H}}$  处于  $\alpha$  键时, 两者之间的偶合常数  $J=7\sim 10$  Hz, 此时糖苷键为  $\beta$  构型; 当  $\text{C}_{1\text{-H}}$  处于  $e$  键时, 两者之间的偶合常数  $J=2\sim 6$  Hz, 此时糖苷键为  $\alpha$  构型。由中间体 IV 和目标产物 V 的  $^1\text{H NMR}$  可知, 中间体 IV 中  $\text{C}_{1\text{-H}}$  化学位移值是 5.00,  $J=7.8$  Hz; 目标产物 V 中  $\text{C}_{1\text{-H}}$  化学位移值是 4.37,  $J=7.8$  Hz, 由此可判断中间体 IV 和目标产物 V 均为  $\beta$  构型糖苷。

## 2.2 糖苷化反应条件的探讨

糖苷的合成中糖苷化一步是关键步骤, 如何高效、高收率地得到单一构型的产物是核心问题。常用的糖基供体有全乙酰糖、三氯乙酰亚胺酯糖、卤代糖等<sup>[29]</sup>。全乙酰糖作为糖基供体时, 由于基团离去能力较弱, 反应过程中需要使用 Lewis 酸/Bronsted 酸作为催化剂, 反应时间较长, 产物构型不单一; 三氯乙酰亚胺酯糖作为糖基供体时, 生成的糖苷主要为  $\beta$  构型, 但反应条件苛刻 (通常在  $-78$   $^{\circ}\text{C}$  下进行反应), 并且三氯乙酰亚胺酯糖性质活泼, 在制备过程中, 易发生副反应如 N—O 重排或  $\beta$  消除; 溴代糖作为糖基供体时, 反应条件温和, 易于控制, 可得到动力学控制的单一  $\beta$  构型产物<sup>[30-31]</sup>。因此, 本文以溴代四乙酰葡萄糖作为糖基供体, 分别探讨了 Koenigs-Knorr 法和相转移催化法, Koenigs-Knorr 法反应时间短、条件温和、易于控制、收率较高 (42.9%)。相转移催化法反应时间长、产率低 (24.6%)。因此, Koenigs-Knorr 法优于相转移催化法, 故对 Koenigs-Knorr 法的反应条件进行了研究。

采用 Koenigs-Knorr 法, 以  $\text{SiO}_2$  负载的  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  为催化剂, 干燥的 4A 分子筛为吸水剂, 五氧化二磷处理过的二氯甲烷为溶剂, 考察了投料比、催化剂用量、反应时间对产率的影响, 优化了反应条件。

### 2.2.1 投料比对产率的影响

在其他反应条件同 1.2.3.1 节条件下, 考察 5-甲基糠醇和溴代四乙酰葡萄糖的摩尔比对反应产率的影响, 结果见表 1。

由表 1 可知, 随着溴代四乙酰葡萄糖比例的增大, 产物 IV 的产率逐渐升高, 当  $n(5\text{-甲基糠醇}):n(\text{溴代四乙酰葡萄糖})=1:1.6$  时, 产物 IV 的产率达到 42.9%; 之后, 再增加溴代四乙酰葡萄糖的量, 产物

IV 的产率没有增加。因此, 选择  $n(5\text{-甲基糠醇}):n(\text{溴代四乙酰葡萄糖})=1:1.6$  为最佳。

实验过程中, 发现此反应体系中, 存在竞争反应, 溴代四乙酰葡萄糖既和 5-甲基糠醇反应, 又和水反应, 同时生成了糖苷 (IV) 和四乙酰葡萄糖 (即溴代四乙酰葡萄糖中溴被羟基取代的产物)。为了验证上述结论, 在反应体系中不加 5-甲基糠醇, 其他反应条件不变, 发现大部分溴代四乙酰葡萄糖转化成了四乙酰葡萄糖, 即溴代四乙酰葡萄糖和水发生了反应。因此, 反应体系要尽可能无水, 减少副产物的生成。为此, 溶剂要无水处理, 同时要加入干燥的 4A 分子筛作为吸水剂。

表 1 投料比对产物 IV 产率的影响

Table 1 Effects of mole ratio of 5-methyl furfuryl alcohol to 2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranosyl bromide on the yield of compound IV

	$n(5\text{-甲基糠醇}):n(\text{溴代四乙酰葡萄糖})$				
	1:1.0	1:1.2	1:1.4	1:1.6	1:1.8
产率/%	28.6	32.7	38.9	42.9	41.8

### 2.2.2 催化剂用量对产率的影响

催化剂对反应产率的影响有两个方面, 一是催化剂活性; 二是催化剂用量。新制备的  $\text{SiO}_2$  负载  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  催化活性高于新制备的  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  和商品化的  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ <sup>[25]</sup>。可能的原因是新制备的  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  负载于  $\text{SiO}_2$  上, 可以有效增加  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的比表面积, 进而增强其催化活性。因此, 采用新制备的  $\text{SiO}_2$  负载  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  作为催化剂。在其他反应条件不变的情况下, 考察催化剂用量对反应产率的影响, 结果见表 2。由表 2 可知, 随着催化剂用量的增加, 产物 IV 的产率增加。当  $n(5\text{-甲基糠醇}):n(\text{Ag}_2\text{CO}_3)=1:1.5$  时, 产物 IV 的产率达到 42.9%。继续增加催化剂用量, 反应产率并未明显增加。因此, 考虑到经济成本, 确定催化剂银盐的最佳用量为  $n(5\text{-甲基糠醇}):n(\text{Ag}_2\text{CO}_3)=1:1.5$ 。

表 2 催化剂用量对产物 IV 产率的影响

Table 2 Effects of catalyst dosage on the yield of compound IV

	$n(5\text{-甲基糠醇}):n(\text{Ag}_2\text{CO}_3)$				
	1:0.5	1:1.0	1:1.5	1:2.0	1:2.5
产率/%	22.1	31.8	42.9	43.2	43.8

### 2.2.3 反应时间对产率的影响

其他反应条件同 1.2.3 节, 考察反应时间对反应产率的影响, 结果见表 3。由表 3 可知, 随反应时间的延长, 产物 IV 的产率增加。当反应时间为 4 h 时, 产率达到最大, 为 42.9%。继续延长反应时间,

薄层色谱 TLC 显示反应体系变得复杂, 产率下降。糖苷化反应是可逆反应, 达到一定程度后, 反应不再继续进行。因此, 最佳反应时间为 4 h。

表 3 反应时间对产物 IV 产率的影响

Table 3 Effects of reaction time on the yield of compound IV

	反应时间/h				
	1	2	3	4	5
产率/%	16.4	24.3	34.8	42.9	40.7

#### 2.2.4 V 的合成方法

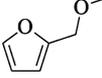
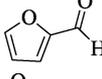
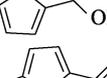
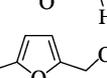
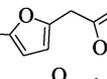
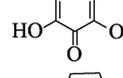
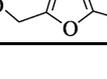
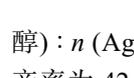
将中间体 (IV) 水解脱去乙酰基可得到目标糖苷 (V), 脱乙酰基的方法有很多种, 常用的有甲醇钠-甲醇体系、三乙胺-甲醇、 $\text{NH}_3$ -甲醇体系等。在本实验中, 采用甲醇钠-甲醇体系脱去乙酰基, 产率

高达 89.3%。

#### 2.3 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷热裂解产物分析

5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷的热裂解产物分析结果见表 4。从表 4 中可以看出, 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷在 300、600、900  $^{\circ}\text{C}$  下的裂解产物主要有呋喃类化合物, 如 5-甲基糠醛、5-甲基糠醇、糠醛、糠醇等, 其中 5-甲基糠醛、5-甲基糠醇相对含量较高。除此之外, 还有少量六元吡喃环类化合物。呋喃类化合物大多具有咖啡香、谷物香、水果香, 香气特征突出, 吡喃类化合物具有浓郁的焦甜香香味, 可以减少苦味与刺激性, 增加甜味与烤香味。对不同温度的裂解产物进行比较发现, 3 个温度下的裂解产物种类基本一致。热裂解产物分析表明, 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷受热能够裂解产生许多特征香味成分。

表 4 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷的 Py-GC/MS 分析结果Table 4 Pyrolysis-GC/MS results for 5-methyl furfuryl alcohol- $\beta$ -D-glucopyranoside

序号	保留时间/min	裂解产物	结构式	匹配度/%	相对峰面积/%		
					300 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$
1	2.97	呋喃		90	—	—	1.84
2	4.44	2-甲基呋喃		91	—	—	6.69
3	5.58	2,5-二甲基呋喃		96	—	1.57	3.45
4	7.82	甲基糠基醚		91	3.33	—	0.24
5	8.40	糠醛		96	16.08	8.99	5.65
6	9.18	糠醇		98	13.30	11.94	15.50
7	11.84	5-甲基糠醛		95	26.37	20.20	24.37
8	18.12	5-甲基糠醇		94	15.41	14.63	17.01
9	21.24	2-(2-呋喃亚甲基)-5-甲基呋喃		97	—	6.24	5.13
10	22.75	2-甲基-3,5-二羟基-四氢吡喃-4-酮		90	—	0.10	—
11	28.93	5-羟甲基糠醛		89	—	13.51	—

注: —表示没有该项数值。

### 3 结论

通过对 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷合成方法的研究, 确定了 Koenigs-Knorr 法优于相转移催化法, Koenigs-Knorr 法的最佳反应条件为:  $n(5\text{-甲基糠醇}) : n(\text{溴代四乙酰葡萄糖}) = 1 : 1.6$ ,  $n(5\text{-甲基糠醇}) : n(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 1 : 1.5$ , 回流反应 4 h, 化合物 IV 的产率为 42.9%。利用 Py-GC-MS 技术对目标糖苷进行热行为分析, 结果表明, 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷受热裂解能够产生 5-甲基糠醛、5-甲基糠醇等多种香味成分。该类化合物的热稳定性及在香精香料中的应用有待进一步研究。

醇):  $n(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 1 : 1.5$ , 回流反应 4 h, 化合物 IV 的产率为 42.9%。利用 Py-GC-MS 技术对目标糖苷进行热行为分析, 结果表明, 5-甲基糠醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷受热裂解能够产生 5-甲基糠醛、5-甲基糠醇等多种香味成分。该类化合物的热稳定性及在香精香料中的应用有待进一步研究。

## 参考文献:

- [1] Cui Jilai (崔继来). Contribution of glycosidically bound volatiles on the aroma formation of oolong tea and black tea[D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2016.
- [2] Fernandez-Gonzalez M, Stefano R D. Fractionation of glycoside aroma precursors in neutral grapes. Hydrolysis and conversion by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2004, 37(4): 467-473.
- [3] Li Yougui (李有桂), Lu Mengmeng (卢梦梦), Zhu Chengfeng (朱成峰), *et al.* Synthesis and pyrolysis of methylcyclopentenolone- $\beta$ -D-glucopyranoside[J]. *Tobacco Science & Technology (烟草科技)*, 2015, 48(6): 45-51.
- [4] Shi Yao (史尧). Development of a new type of glycosides[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology (上海应用技术大学), 2016.
- [5] Mastelić J, Jerković I, Vinković M. Synthesis of selected naturally occurring glucosides of volatile compounds. Their chromatographic and spectroscopic properties[J]. *Croatica Chemica Acta*, 2004, 77 (3): 491-500.
- [6] Cheng Dongwei (程东伟). Chemical synthesis, thermal degradation mechanism and applied in tobacco research on geraniol glycosides [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University (广东海洋大学), 2016.
- [7] Xie W C, Yang X H, Zhang C H, *et al.* Investigation on pyrolysis behavior and decomposition compounds of three synthesized glycosidically bond flavor precursors[J]. *Thermochemica Acta*, 2012, 532: 2-9.
- [8] Zeng S T, Sun S H, Liu S, *et al.* Synthesis of  $\alpha$ -ionyl- $\beta$ -D-glucoside and its property of flavor release[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115:1049-1056.
- [9] Lei Sheng (雷声), Zhao Yingliang (赵英良), Yang Qianxu (杨乾栩), *et al.* Thermal behavior and decomposition kinetics of nerol- $\beta$ -D-glycoside[J]. *Food & Machinery (食品与机械)*, 2017,33(7): 16-19.
- [10] Xie W C, Tang J, Gu X H, *et al.* Thermal decomposition study of menthyl-glycoside by TGA/SDTA, DSC and simultaneous Py-GC-MS analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(1): 180-184.
- [11] Huang Xiaofeng (黄小凤), Li Xiaodong (李晓东), Li Zhonglin (李中林). The present situation and prospect of heterocyclic spices[J]. *Chemistry (化学通报)*, 1995, 8: 1-16.
- [12] Zhang Weicheng (张维成), Sun Baoguo (孙宝国), Xu Liruan (徐理阮). The aroma characteristics of furan esters[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 1994, (41): 41-43.
- [13] Wang Chaoyang (汪朝阳). Recent advances in synthesis of domestic perfumes with furan ring[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2001, 29(1): 13-15.
- [14] Moon J K, Shibamoto T. Role of roasting conditions in the profile of volatile flavor chemicals formed from coffee beans[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(13): 5823-5831.
- [15] Spillman P, Pollnitz A P, Liacopoulos D, *et al.* Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol, and their ethyl ethers in barrel-aged wines[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(2): 657-663.
- [16] Liang Jingjing, Xie Jianchun, Li Hou, *et al.* Aroma constituents in Shanxi aged vinegar before and after aging[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(40): 7597-7605.
- [17] Wang Hui (王辉), Chen Xiaoyun (陈孝云), He Huihui (何惠慧). Research on synthesis of furfuryl furoate[J]. *Chemical Reagents(化学试剂)*, 2005, 27(8): 477-478,481.
- [18] Wang Geyun (王歌云), Liu Xiujuan (刘秀娟), Li Lianbin (厉连斌). Synthesis of perfume furfuryl butyrate and its characterization[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2004, 21(8): 589-590.
- [19] Liu Xiujuan (刘秀娟), Wang Geyun (王歌云), Li Lianbin (厉连斌). Synthesis of furfuryl carboxylate[J]. *Chemical Word (化学世界)*, 2003, (8): 419-421.
- [20] Yao Lihong (姚立红), Su Changan (苏长安), Deng Min (邓敏), *et al.* Synthesis of  $\alpha$ -furfuryl carboxylates[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 1999, 16(1): 16-19.
- [21] Zhou Jianwei (周建伟), Liu Junling (刘俊玲). Synthesis of the ester of furfuryl alcohol by furfural[J]. *Chemical Engineer (化学工程师)*, 2001, 85(4): 6-7.
- [22] Li Guangliang (李广良). Synthesis of furazolidol esters[J]. *Journal of Henan Science and Technology (河南科技)*, 1997, (2): 20.
- [23] Sun Bowang (孙柏旺), Zhang Yawen (张雅雯), Qian Donger (钱东尔), *et al.* A series of furan alcohol esters as sweet flavor precursors and its synthesis method: CN201710052594.4[P]. 2017-01-24.
- [24] Zhang Weicheng (张维成), Sun Baoguo (孙宝国), Xu Liruan (徐理阮). Study on the ester flavorings of furoic acid and furfuryl alcohol [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 1994, 11(6): 19-22.
- [25] Yang Hongxi (杨洪锡), Xie Wancui (解万翠), Wang Weimin (王维民), *et al.* Synthesis and characterization of  $\beta$ -D-glucopyranosides flavor precursors[J]. *Food Science (食品科学)*, 2007, 28(11): 179-182.
- [26] Stephen A, Hashmi K, Hengst T, *et al.* New and easily accessible nitrogen acyclic gold(I) carbenes: Structure and application in the gold-catalyzed phenol synthesis as well as the hydration of alkynes [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010, 352(8): 1315-1337.
- [27] Zeng Hongyao (曾鸿耀), Liao Liangcong (廖良聪), Wang Yinghong (王英红). One-pot synthesis of per-O-acetylated glycopyranosyl bromides from reducing sugars[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2013, 35(7): 649-652.
- [28] Ling Xunli (凌勋利). Synthesis of acetyglycosyl bromide[J]. *Journal of Luoyang Normal University (洛阳师范学院学报)*, 2008, 27(2): 75-77.
- [29] Zhang Gaihong (张改红), Bai Bing (白冰), Yang Jing (杨静). Recent progress in synthesis of glycosides[J]. *Chemistry (化学通报)*, 2014, 77(4): 306-311.
- [30] Igarashi K. The Koenigs-Knorr reaction[J]. *Advances in Carbohydrate Chemistry & Biochemistry*, 1977, 34: 243-283.
- [31] Liang Juan (梁娟), Weng Weizhi (翁伟智), Song Jian (宋健). Synthesis of (2,3-dimethoxy-6-formyl) phenyl- $\beta$ -D-glucoside[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(5): 596-600.