

天然柠檬醛的合成

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.01.002

蒋历辉¹ 余杰坤¹

刘娟娟² 伍小波³

丁嘉昕¹ 夏雨¹

1. 中南大学

化学化工学院

湖南 长沙 410083

2. 江西中烟工业有限责任公司

技术中心

江西 南昌 330096

3. 湖南工业大学

冶金与材料工程学院

湖南 株洲 412007

摘要:天然柠檬醛是我国出口量较大的单离香料, 主要从山苍子油中精馏提取。针对其原料有限、工艺操作复杂、产量不高等问题, 设计了一种合成天然柠檬醛的方法, 以氯铬酸吡啶盐(PCC)试剂为氧化剂对天然芳樟醇进行氧化, 探讨 Corey 氧化机理对柠檬醛合成的影响。通过研究反应时间、溶剂、助剂以及物料配比等反应条件, 得出最佳工艺参数: 以乙酸乙酯为溶剂, $n_{\text{PCC}}:n_{\text{盐酸}}:n_{\text{芳樟醇}}=2:3:1$, 反应温度为 40 °C, 反应时间为 4 h。本合成方法制备的柠檬醛产量较高, 为天然柠檬醛的制备提供理论参考。

关键词:天然柠檬醛; 香料; 合成

中图分类号: TQ655 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2021)01-0008-07

引文格式: 蒋历辉, 余杰坤, 刘娟娟, 等. 天然柠檬醛的合成 [J]. 包装学报, 2021, 13(1): 8-14.

1 研究背景

天然柠檬醛, 别名 3, 7- 二甲基 -2, 6- 辛二烯醛, 为无色或微黄色液体, 具有浓郁柠檬香味, 是一种重要的单离香料。天然柠檬醛是两种几何异构体组成的混合物, 分为香叶醛 (E-citral) 和橙花醛 (Z-citral), 其结构式如图 1 所示。天然柠檬醛存在于柠檬草油 (约占质量分数的 70% ~ 80%)、山苍子油 (约 70%) 等天然精油中, 其可以直接作为食品香料用于软饮料、冰淇淋、糖果、口香糖和烘烤食品等, 也可以作为日化香料用于日化产品中^[1]。天然柠檬醛也是重要的合成原料, 合成传统的香料产品 (如紫罗兰酮、甲基庚烯酮、鸢尾酮)^[2]。目前, 天然柠檬醛的主要生产方式是从天然的山苍子油中提取, 提取方法主要有水蒸气蒸馏法^[3]、亚硫酸氢钠化学提取法^[4]、减压精馏法^[5-7]和分子蒸馏提取法^[8-12]。

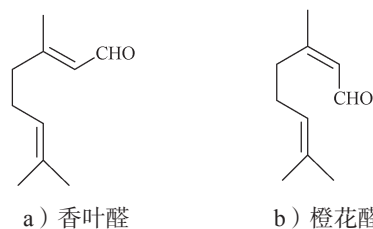


图 1 天然柠檬醛主要成分的结构式

Fig. 1 Structures of the main components of natural citral

我国是山苍子油的生产大国, 山苍子油、天然柠檬醛年出口量分别为 1000~1200 t、300~400 t, 它们主要销往欧洲美国等地, 用于配制高档的天然香料。随着生活水平的提高, 人们对天然香料的追求日益增强^[13]。“天然香料”需要符合所在国或地区对“天然”的定义。一般情况下, 利用物理和发酵法制备天然香

收稿日期: 2020-11-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21506258); 湖南省自然科学基金资助项目 (2016JJ3134)

作者简介: 蒋历辉 (1980-), 男, 湖南隆回人, 中南大学副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事有机功能材料方面的教学与研究, E-mail: jianglh@csu.edu.cn

料的工艺复杂,加之天然原料有限,导致天然香料的年产量不高,供不应求,市场价格昂贵,一般的消费者难以承受。但天然原料经过简单的化学合成,可以得到符合相关检测及所在国或地区对“天然”定义的香料,此种香料供应量较大,品质稳定,价格适中,更加受到市场的青睐^[14]。¹⁴C测试是检验产品天然度的常用方法,通过测量产品中的¹⁴C水平,可辨别食品中的碳元素是来自于现代生物,还是来自于化石原料,或者二者的混合。

目前,合成柠檬醛的方式较多,工艺较成熟,但几乎都是采用石油化工原料作为基础原料,未见使用天然的生物质原料。合成的芳樟醇则因为使用的化工原料(化工原料长期掩埋于地底,其¹⁴C会随时间而衰变,最终¹⁴C衰变完全),不能够通过天然产物的¹⁴C检测。因此,本研究采用天然的芳樟醇作为基础原料,该原料来自于当年或近几年的芳樟树中提取出的天然生物质原料,在其碳链骨架中,¹⁴C的含量是符合天然产物的标准。天然的芳樟醇在氯铬酸吡啶盐(pyridinium chlorochromate, PCC)氧化下,以浓盐酸为助剂,脱氢制备柠檬醛(见图2),并探讨PCC试剂用量、反应溶剂及反应助剂对反应的影响,以优化制备工艺。反应过程中并未对芳樟醇的基础碳链骨架进行拆解,因此能够保持其天然性。

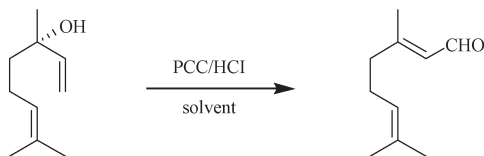


图2 芳樟醇氧化制备柠檬醛

Fig. 2 Preparation of citral by oxidation of linalool

2 实验

2.1 实验试剂和仪器

1) 实验试剂

天然芳樟醇(食品级),大地生物科技有限公司;三氧化铬(分析纯),上海国药集团化学试剂有限公司;吡啶(分析纯),安耐吉化学;浓盐酸(体积分数为37%)、乙酸乙酯、二氯甲烷、甲苯、环己烷、丙酮、氘代氯仿(CDCl_3)、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃等均为分析纯,天津恒兴化学试剂制造有限公司。

2) 实验仪器

电子分析天平,ME-204E型,瑞士Mettler-Toledo

公司;超纯水仪,Milli-Q型,美国Millipore公司;气质联用仪(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS),Agilent 7890A-5975型,美国Agilent公司;超导核磁共振波谱仪,Bruker DMX-400MHz型,德国Bruker公司;真空干燥箱,DZF-6050型,巩义宏华仪器设备工贸有限公司;旋转蒸发仪,Hei-VAP Core ML/G3型,德国Heidolph公司。

2.2 实验方法

2.2.1 PCC试剂的制备

搭好冷凝回流装置,在250 mL三口烧瓶中加入三氧化铬(30.0 g, 0.3 mol)、去离子水(30.0 g, 1.7 mol),开始搅拌,待三氧化铬固体全部溶解形成暗红色溶液时,将体系转至低温恒温槽中冷却,使烧瓶内温度降为20℃;而后慢慢滴加浓盐酸(33.4 mL, 0.3 mol),并不断搅拌,控制烧瓶内温度不超过25℃;浓盐酸滴加完毕后,将吡啶(24.0 g, 0.3 mol)缓缓滴加至烧瓶内,控制滴加速度,搅拌,约2 h滴加完毕,同样控制温度不超过25℃;最后,开启高低温恒温槽制冷,将体系冷却至0℃,持续0.5 h,反应结束,将反应液过滤,得橘黄色固体,再将产物用环己烷冲洗2次,烘干,得橘黄色晶状固体。

2.2.2 柠檬醛的合成

在500 mL三口烧瓶中加入适量的PCC试剂,溶于100 mL溶剂中,搅拌并升温至40℃,而后按照PCC试剂与芳樟醇的物质的量之比($n_{\text{PCC}}:n_{\text{芳樟醇}}$)量取适量的芳樟醇并慢慢滴加至烧瓶中;同时量取一定量的浓盐酸,待芳樟醇滴加约1/3后,开始滴加浓盐酸,调节滴加速度使两者同时滴加完毕,保持40℃继续搅拌,并利用气相色谱监测原料反应进程。反应结束后,体系降至常温,抽滤,滤液分层后收集有机相,滤纸上的固体用50 mL乙酸乙酯洗涤,抽滤后并入有机层,再使用饱和碳酸钠水洗固体3次,合并有机相并旋干溶剂,得到柠檬醛粗品。粗品经精馏提纯,得到天然柠檬醛。

2.3 测定与表征

1) ¹H、¹³C NMR 表征

利用超导核磁共振波谱仪,以四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS)作为内标, CDCl_3 为溶剂,对实验制备的柠檬醛进行氢谱、碳谱(¹H、¹³C NMR)测定。

2) GC-MS 测试

检测条件设置为:色谱柱采用HP-5MS毛细管柱,

尺寸 $30\text{ m} \times 0.25\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$, 柱温 $250\ ^\circ\text{C}$, 汽化室温度 $260\ ^\circ\text{C}$, 氢火焰检测室温度 $280\ ^\circ\text{C}$, 载气 N_2 , 分流比 100:1。

柠檬醛存在橙花醛和香叶醛的同分异构体, 两者的沸点仅相差 $2\ ^\circ\text{C}$, 以普通的分析条件难以将两者分开, 故采用程序升温模式。升温程序设置为: $50\ ^\circ\text{C}$ 维持 2 min, 再以 $1\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $80\ ^\circ\text{C}$ 维持 5 min, $90\ ^\circ\text{C}$ 维持 5 min, $100\ ^\circ\text{C}$ 维持 5 min, 最后, 以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $240\ ^\circ\text{C}$ 维持 5 min。香叶醛的出峰时间为 35.9 min, 橙花醛的出峰时间为 40.8 min。

3 结果与讨论

3.1 结构分析

在共振频率为 400 MHz、测试溶剂为 CDCl_3 , 柠檬醛的标准 ^1H NMR 中, 化学位移 δ 分别为 9.95 (dd, $J=38.5, 8.1\ \text{Hz}$, 1H), 5.88 (d, $J=8.0\ \text{Hz}$, 1H), 5.10 (dd, $J=13.5, 6.4\ \text{Hz}$, 1H), 2.59 (s, 1H), 2.22 (d, $J=6.8\ \text{Hz}$, 3H), 2.17 (s, 2H), 1.98 (d, $J=0.9\ \text{Hz}$, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.60 (d, $J=6.3\ \text{Hz}$, 3H)。在共振频率为 101 MHz、测试溶剂为 CDCl_3 , 柠檬醛的标准 ^{13}C NMR 中, δ 分别为 191.29 (s), 190.78 (s), 163.80 (s), 133.69 (s), 132.93 (s), 128.65 (s), 127.42 (s), 122.57 (s), 122.27 (s), 40.61 (s), 32.59 (s), 27.05 (s), 25.69 (d, $J=11.9\ \text{Hz}$), 25.04 (s), 17.64 (d, $J=13.2\ \text{Hz}$)。

本研究利用 ^1H NMR 对合成柠檬醛的结构进行表征, 结果如图 3 所示。

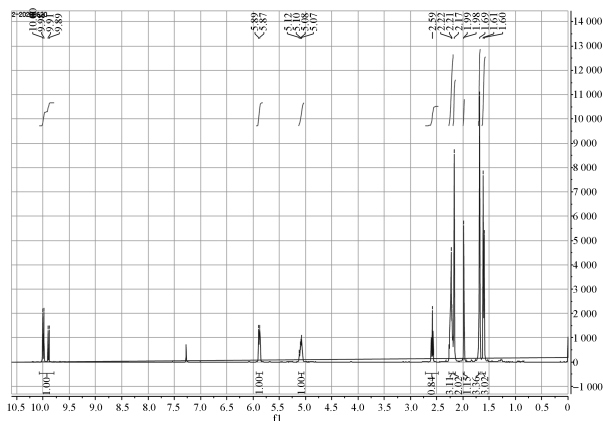


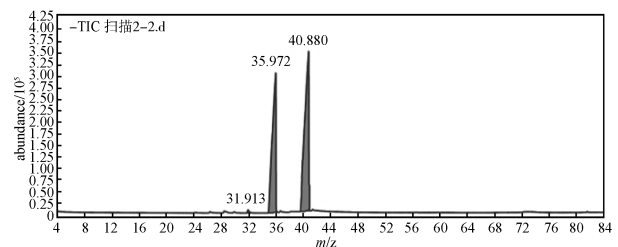
图 3 柠檬醛氢谱

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of natural citral

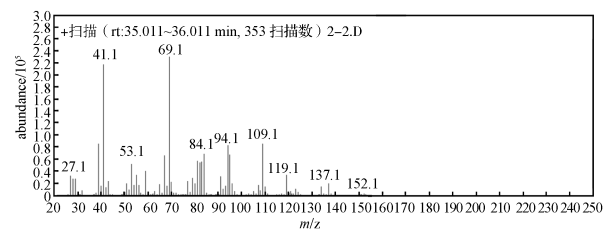
从图 3 可以看出, 合成的柠檬醛核磁氢谱中氢原子数目与柠檬醛标准 ^1H NMR 所含氢原子数目一致,

醛基氢 ($-\text{CHO}$) 化学位移 δ 为 9.95, 这是由于醛基中的羰基对醛基氢有去屏蔽效应, 故醛基氢化学位移高。化学位移 5.88, 5.10 处分别为柠檬醛的两个 $\text{C}=\text{C}$ 双键上的氢原子信号峰, 而化学位移 2.22, 1.69, 1.60 处分别为柠檬醛中 $-\text{CH}_3$ 上 3 个氢原子的信号峰。虽然柠檬醛中有两个与 $\text{C}=\text{C}$ 双键相连的端甲基 ($\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_3)_2$), 但两者的化学位移值并不相同, 由此表明两个甲基化学环境也不相同。

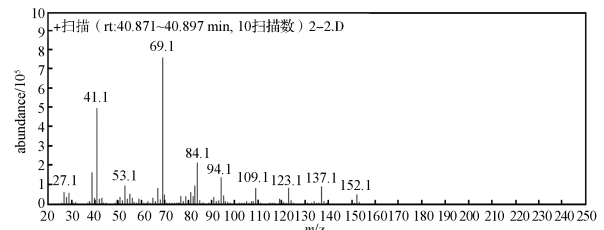
图 4 为合成柠檬醛的 GC-MS 图谱。由图可知, 天然柠檬醛相对分子质量是 152.1, 橙花醛和香叶醛为顺反异构体, 因此两个质谱图几乎没有差别。其中质荷比 $m/z=152.1$ 是其分子离子峰; $m/z=41.1$ 是 $\text{H}_2\text{C}^+\text{CHO}$ 的离子峰; $m/z=69.1$ 是 $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{CHCHO}$ 的离子峰; $m/z=84.1$ 是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^+=\text{CHCHO}$ 的离子峰; $m/z=94.1$ 是 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}^+\text{H}$ 的离子峰; $m/z=109.1$ 是 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}^+\text{CH}_3$ 的离子峰。此外, 采用面积归一化法计算柠檬醛含量, 合成柠檬醛保留时间 35.9 min 和 40.8 min 两个色谱峰面积加起来为色谱峰总面积的 98%, 由此表明柠檬醛的含量达到了 98%。



a) 合成柠檬醛的 GC 图谱



b) 合成柠檬醛保留时间 35.9 min 的 MS 图谱



c) 合成柠檬醛保留时间 40.8 min 的 MS 图谱

图 4 柠檬醛的 GC-MS 图谱

Fig. 4 GC-MS spectrum of citral

3.2 PCC 试剂用量对氧化反应的影响

芳樟醇分子中的羟基连接在季碳原子上, 不能直接氧化为羰基, 但酸性条件下, 芳樟醇的羟基与质子结合脱去 H_2O , 碳正离子与端位的双键形成较为稳定的 $\text{p}-\pi$ 共轭体系, 这是一个三中心二电子大 π 键, 电

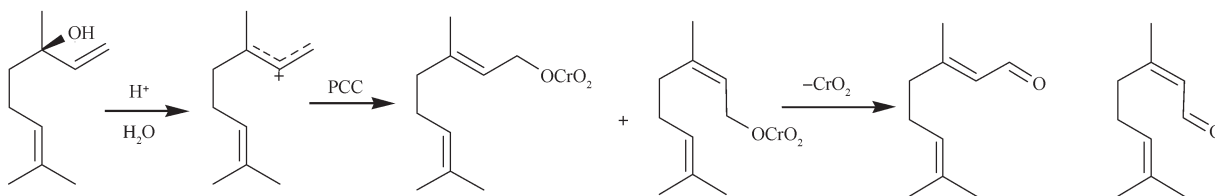


图 5 芳樟醇氧化制备柠檬醛反应机理

Fig. 5 Reaction mechanism of oxidation of linalool to citral

为考察 PCC 试剂用量对氧化反应的影响, 本文以二氯甲烷为溶剂, 反应温度设为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 通过调整 $n_{\text{PCC}}: n_{\text{芳樟醇}}$ 分别为 1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1, 3:1, 得到不同条件下芳樟醇的转化率和柠檬醛的产率随反应时间变化, 结果如图 6 所示。

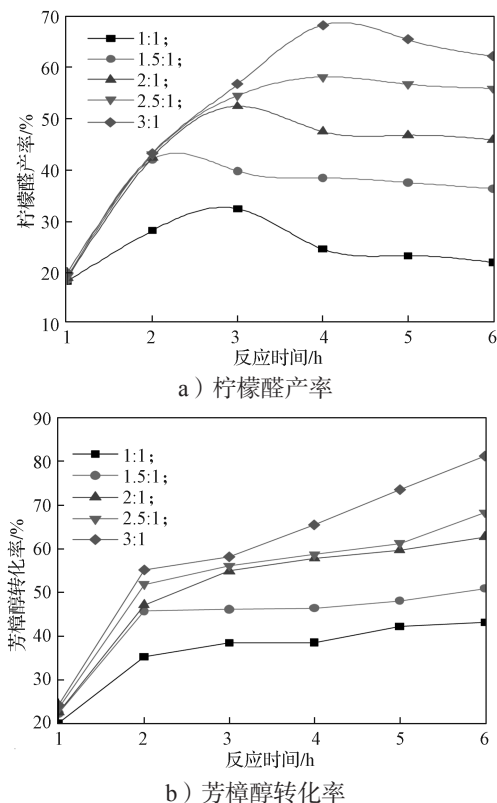


图 6 PCC 试剂用量对氧化反应的影响

Fig. 6 Effect of PCC reagent dosage on oxidation reaction

由图 6 可知: 1) 随着 $n_{\text{PCC}}: n_{\text{芳樟醇}}$ 逐渐增大, 柠檬醛的产率和芳樟醇的转化率逐渐提高, 但随着反应时间的增加, PCC 试剂消耗完毕后, 氧化反应停止,

子得以离域而稳定, 而后通过氧化完成由芳樟醇到柠檬醛的转变。Corey 反应机理如图 5 所示。PCC 试剂在溶剂化的过程中, 既会释放出 H^+ 提供酸性, 高价金属铬又能够提供氧化性, 所以该氧化反应才能够一步进行。

柠檬醛产率缓缓降低, 表明醛基有可能被空气氧化。因此, 在反应完成后, 应尽快加入灭活试剂, 及时处理反应液。2) 各组实验在 1 h 时柠檬醛产率和芳樟醇的转化率差异不大, 而在 $n_{\text{PCC}}: n_{\text{芳樟醇}}=2:1, 2.5:1, 3:1$ 时, 2 h 和 3 h 的柠檬醛产率和芳樟醇的转化率也是相近的。这可以说明在反应初期, PCC 试剂的使用量对反应速度影响并不大, 控制反应速度的并不是氧化剂浓度。3) 虽然天然芳樟醇的转化率随着 PCC 试剂的用量增加而增大, 但该氧化反应在添加过量的 PCC 试剂后 ($n_{\text{PCC}}: n_{\text{芳樟醇}}=3:1$), 芳樟醇仍然不能够完全转化, 仍然还有 19.7% 芳樟醇原料残留。

3.3 反应溶剂对氧化反应的影响

考虑到 Corey 氧化反应不仅能适应二氯甲烷的反应体系, 其它有机溶剂也可以作为反应溶剂, 因此本研究设计改变氧化反应的溶剂来优化氧化反应工艺。保持其它反应条件不变, 反应温度设定为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 反应原料按 $n_{\text{PCC}}: n_{\text{芳樟醇}}=3:1$ 投加, 讨论不同的反应溶剂对氧化反应的影响。反应 5 h 柠檬醛的产率和芳樟醇的转化率如表 1 所示。

表 1 反应溶剂对氧化反应的影响

Table 1 Effect of reaction solvent on oxidation reaction

实验编号	溶剂	转化率/%	产率/%
1	乙酸乙酯	85.7	69.2
2	二氯甲烷	75.5	63.5
3	甲苯	48.6	31.5
4	环己烷	26.4	14.0
5	丙酮	50.2	34.9
6	N, N-二甲基甲酰胺	36.7	23.1
7	四氢呋喃	40.5	29.7

从表 1 可以看出, 即使 PCC 试剂氧化当量过量, 也没有使氧化反应完全; 乙酸乙酯作为溶剂的效应和

二氯甲烷相似,但其产率比二氯甲烷的更高。因此,最佳反应溶剂为乙酸乙酯。

3.4 反应助剂对氧化反应的影响

本研究通过考察PCC试剂与芳樟醇物质的量比、反应溶剂对产率和转化率的影响,发现氧化反应的结果都不理想,即氧化反应完成后,反应液中黑色固体较多,难以在短时间内经滤纸过滤,推断该黑色固体是PCC氧化结束后生成的三氧化二铬、未反应的PCC试剂,以及部分氢氧化铬和氯化铬的混合物,该混合物是酸溶性的。另一方面,在芳樟醇氧化为柠檬醛的过程中,溶解在有机溶剂内的PCC试剂会先电离出 H^+ 用于芳樟醇异构,生成的芳樟醇异构体再经PCC试剂氧化得到柠檬醛。在氧化过程中,PCC试剂提供酸性的消耗量大于氧化的消耗量,导致最终过量的氧化剂不能氧化芳樟醇。因此,本研究提出添加适量反应助剂(浓盐酸),再分析氧化反应的方法。实验结果如图7所示,图7a为当 $n_{PCC}:n_{芳樟醇}=2:1$ 时,添加浓盐酸的物质的量($n_{盐酸}$)对氧化反应的影响;图7b为当 $n_{盐酸}:n_{芳樟醇}=3:1$ 时,PCC氧化剂用量对氧化反应的影响。

由图7a可知,随着反应助剂的添加,反应转化率和产率先明显提高,芳香醇几乎全部转化,柠檬醛的产率高达84.2%,但添加的浓盐酸过量时,反应转化率出现小幅下降,反应产率却显著降低,这是由于芳樟醇氧化为柠檬醛后,过量的酸导致柠檬醛自身发生异构,生成叶薄荷酮(5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)环己酮)和2-异丙基-5-甲基环己-2-烯酮,其反应机理如图8所示。因此,浓盐酸最佳的添加量为 $n_{盐酸}:n_{芳樟醇}=3:1$ 。

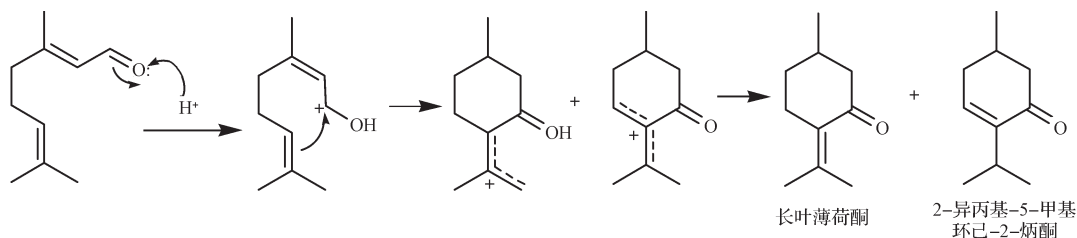


图8 柠檬醛异构机理图

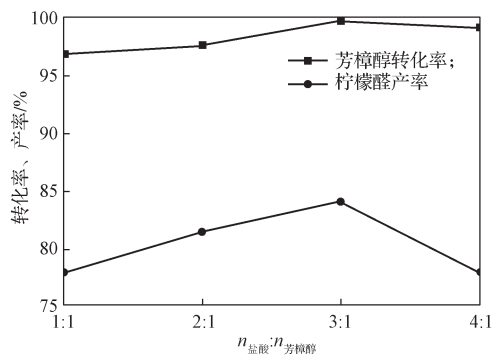
Fig. 8 Citral isomerization mechanism

3.5 反应时间对氧化反应的影响

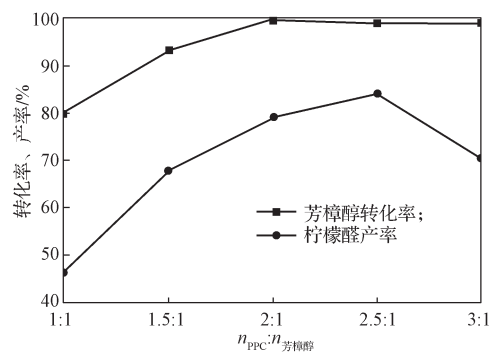
为深入探讨浓盐酸对反应速率以及氧化效率的提升效果,设计了对比实验,控制其他条件不变,反应温度设定为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{PCC}:n_{芳樟醇}=2:1$ 。添加反应助

剂(浓盐酸添加量 $n_{盐酸}:n_{芳樟醇}=3:1$)前后,反应产率及转化率与时间的关系如图9所示。

通过对图6与图7b可知,添加适量的浓盐酸后,PCC氧化剂的氧化效率提升显著。未添加浓盐酸时,即使反应原料 $n_{PCC}:n_{芳樟醇}=3:1$,芳樟醇原料仍有19.7%的残留;加入浓盐酸后, $n_{PCC}:n_{芳樟醇}=2:1$ 时,反应4h,芳樟醇则几乎全部转化。



a) 浓盐酸添加量



b) PCC 试剂使用量

图7 添加反应助剂浓盐酸后各物质比例对氧化反应的影响

Fig. 7 Effect of the ratio of reactants on the oxidation reaction with adding hydrochloric acid

剂(浓盐酸添加量 $n_{盐酸}:n_{芳樟醇}=3:1$)前后,反应产率及转化率与时间的关系如图9所示。

由图9可知,添加反应助剂后,随着反应时间的延长,柠檬醛的产率明显提升,由52.5%提升到的

80.2%；原料芳樟醇的转化率也显著增大，在反应时间为 4 h 时，芳樟醇几乎全部转化。当反应时间超过 4 h，反应产物与过量的氧化剂和浓盐酸继续反应，使得反应生成的柠檬醛发生异构，产率降低。

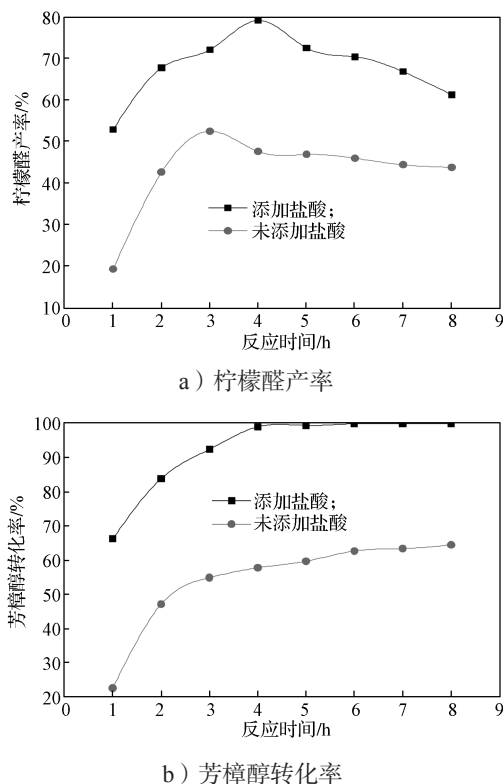


图 9 浓盐酸对氧化反应的影响

Fig. 9 Effect of concentrated hydrochloric acid on oxidation reaction

4 结语

本研究以产量高且供应稳定的天然芳樟醇为原料，采用 PCC 试剂对其进行氧化，制备了符合 ^{14}C 同位素检测且色谱含量高于 98% 的天然柠檬醛。通过研究反应机理，探讨了反应时间、溶剂、投料比例、添加反应助剂等条件对氧化反应的影响，得出了最佳合成工艺参数：以天然芳樟醇为起始原料，乙酸乙酯为溶剂， $n_{\text{PCC}}: n_{\text{芳樟醇}}: n_{\text{盐酸}}=2:1:3$ 的投料比，反应温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，控制柠檬醛滴加完毕后反应 4 h 结束反应，并以亚硫酸钠为淬灭氧化剂，最终产物经分离和精馏，得到了含量 98% 的天然柠檬醛，产率达 80.2%。

参考文献:

[1] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学 [M]. 2 版. 北京:

化学工业出版社, 2004, 3-5.

SUN Baoguo, HE Jian. Perfume Chemistry and Technology [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 3-5.

[2] 陈学恒. 我国天然柠檬醛的利用及鸢尾酮的合成进展 [J]. 现代化工, 2002, 22(7): 8-12.

CHEN Xueheng. Advances in Uses of Natural Citral and Synthesis of Ione in China [J]. Modern Chemical Industry, 2002, 22(7): 8-12.

[3] 张殿义. 国内外香料香精工业概况与市场分析 [J]. 日用化学品科学, 2004, 27(10): 1-5.

ZHANG Dianyi. Brief Introduction and Market Analysis of Fragrance and Flavor Industry Home and Abroad [J]. Detergent & Cosmetics, 2004, 27(10): 1-5.

[4] 周艳林, 黄文榜. 化学法精制柠檬醛的改进 [J]. 化学世界, 1998, 39(1): 18-20.

ZHOU Yanlin, HUANG Wenbang. Improvement of Refining Citral by Chemical Method [J]. Huaxue Shijie (Chemical World), 1998, 39(1): 18-20.

[5] 胡尽恒, 刘洪海, 杜平, 等. 柠檬醛化学纯化方法的研究 [J]. 化学工程师, 2008, 22(2): 1-3.

HU Jinheng, LIU Honghai, DU Ping, et al. Study on Chemical Method of Purifying Citral [J]. Chemical Engineer, 2008, 22(2): 1-3.

[6] 杨兆娟, 周荣琪. 从山苍籽油中提取高纯柠檬醛 [J]. 香料香精化妆品, 2002, 4: 13-15.

YANG Zhaojuan, ZHOU Rongqi. Study on Purifying High Purity Citral from Lisea Cubebe Oil [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2002, 4: 13-15.

[7] 和承尧, 于军. 减压精馏法分离提取柠檬醛 [J]. 云南化工, 2005, 32(5): 9-12.

HE Chengyao, YU Jun. Isolation of Citral by Rectifying Under Reduced Pressure [J]. Yunnan Chemical Technology, 2005, 32(5): 9-12.

[8] 陈建华, 黄少烈, 朱宝璋. 分子蒸馏技术在天然药物分离纯化中的应用 [J]. 中国现代应用药学, 2006, 23(2): 105-108.

CHEN Jianhua, HUANG Shaolie, ZHU Baozhang. Application of Molecular Distillation Technology in Natural Medication Separation & Purification [J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2006, 23(2): 105-108.

[9] CVENGROŠ J, MICOV M, LUTIŠAN J. Modelling of Fractionation in a Molecular Evaporator with Divided Condenser [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2000, 39(3): 191-199.

[10] 黄敏, 钟振声. 分子蒸馏纯化天然香料山苍籽油 [J]. 食品科技, 2005, 30(8): 52-54.

- HUANG Min, ZHONG Zhensheng. Process for Purification of Litsea Cubeba Oil by Molecular Distillation[J]. Food Science and Technology, 2005, 30(8): 52-54.
- [11] 于长江, 宋小平, 武 晗, 等. 海南山苍子芳香油分离纯化工艺 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(5): 695-697.
- YU Changjiang, SONG Xiaoping, WU Han, et al. Study on Separation and Extraction of Citral from Hainan Litsea Cubeba Oil[J]. Natural Product Research and Development, 2013, 25(5): 695-697.
- [12] 唐成志, 徐廷建, 王 春, 等. 山苍子油分子蒸馏纯化的中试工艺研究 [J]. 广西轻工业, 2011, 27(7): 24-25.
- TANG Chengzhi, XU Tingjian, WANG Chun, et al. Study on Molecular Distillation Purification of Litsea Cubeba Oil[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2011, 27(7): 24-25.
- [13] 丁 华, 王建清, 王玉峰, 等. 4 种植物精油对草莓致病菌的抑制作用研究 [J]. 包装学报, 2016, 8(3): 1-7.
- DING Hua, WANG Jianqing, WANG Yufeng, et al. Inhibitory Effects of Four Plant Essential Oils Against Pathogens of Strawberry[J]. Packaging Journal, 2016, 8(3): 1-7.
- [14] 范翠翠, 卢乐华, 薛 天, 等. 香味物质来源的判定与分析方法 [J]. 香料香精化妆品, 2016, 3: 59-66.
- FAN Cuicui, LU Lehua, XUE Tian, et al. Determination and Analytical Method for Origin of Aromatic Substances[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2016, 3: 59-66.
- (责任编辑: 李玉华)

Synthesis of Natural Citral

JIANG Lihui¹, YU Jiekun¹, LIU Juanjuan², WU Xiaobo³, DING Jiaxin¹, XIA Yu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Technology Center, China Tobacco Jiangxi Industrial Co., Ltd., Nanchang 330096, China;

3. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Natural citral is one of the major exports of natural single-isolated spice in china, mainly extracted from litsea cubeba oil by distillation purification. In view of the problems of limited raw materials, complex process operation and low output, a method for the synthesis of natural citral was designed. The natural linalool was oxidized with PCC reagent (pyridine chlorochromate) as oxidant. The effect of Corey oxidation mechanism on the synthesis of citral was deeply explored through various process parameters. The influence of reaction time, solvents, additives and material ratios on the oxidation reaction were studied. Natural citral was prepared with a higher yield. The optimum process parameters were as follows: ethyl acetate as solvent, $n(\text{PCC}): n(\text{hydrochloric acid}): n(\text{linalool}) = 2:3:1$, the reaction temperature was 40 °C and the reaction time was 4 h. Citral was prepared with high yield in order to provide theoretical reference for the preparation of natural citral.

Keywords: natural citral; perfume; synthesis