

食用香料乙酸 3-甲硫基丙醇酯 的合成研究

(北京工商大学化学与环境学院, 北京 100037) 刘玉平 孙宝国 郑福平 谢建春 田红玉

摘要:以乙酸钠为催化剂, 3-甲硫基丙醇和乙酸酐为原料, 合成了食用香料乙酸 3-甲硫基丙醇酯。采用正交实验对工艺条件进行了优化, 乙酸酐与 3-甲硫基丙醇的摩尔比为 1.1:1, 在 85~95℃下反应 2h, 产率为 97.7%, 采用红外光谱和气-质联用等分析手段对产物进行了结构确定。

关键词:乙酸 3-甲硫基丙醇酯, 乙酸酐, 3-甲硫基丙醇, 乙酸钠

Abstract: 3-(methylthio)-propyl acetate was prepared by esterification of 3-(methylthio)-propanol and acetic anhydride at the presence of sodium acetate as the catalyst. The mole ratio of acetic anhydride and 3-(methylthio)-propanol was 1.1 to 1, and the reaction lasted for 2h at 85~95℃. The yield of 3-(methylthio)-propyl acetate was 97.7%. The finished product was analyzed and confirmed by GC, IR and GC-MS.

Key words: 3-(methylthio)-propyl acetate; acetic anhydride; 3-methylthio-propanol; sodium acetate

中图分类号: TS202.3 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2005)02-0159-02

乙酸 3-甲硫基丙醇酯天然存在于西瓜^[1]、菠萝^[2]、中国鸭梨、日本小萝卜、啤酒、葡萄酒、威士忌和白兰地中;在氨基酸生物降解过程中,也会产生出乙酸 3-甲硫基丙醇酯^[3]。乙酸 3-甲硫基丙醇酯具有菠萝、洋葱、肉汤的气味,可用于调配水果、蔬菜、肉以及酒等食用香精。1998 年美国食用香料与提取物制造者协会(FEMA)对外公布的一般认为安全(Generally Recognized As Safe, 简称为 GRAS)的物质中就有乙酸 3-甲硫基丙醇酯,它的 FEMA 编号为 3883,在食品中的建议用量为 0.1~50mg/kg^[4]。

关于乙酸 3-甲硫基丙醇酯的合成,文献中报道的合成方法主要有两种:一种方法是采用甲硫醇与乙酸烯丙醇酯加成制得^[5],该方法所用原料甲硫醇沸点较低,仅为 6℃,且不易市购;另一种方法是以对甲

苯磺酸为催化剂,3-甲硫基丙醇与乙酸或乙酸酐进行酯化制得,产率为 65%~80%^[6]。本文以乙酸钠作催化剂,3-甲硫基丙醇和乙酸酐为原料,合成了乙酸 3-甲硫基丙醇酯,产率为 97.7%。

1 材料与方法

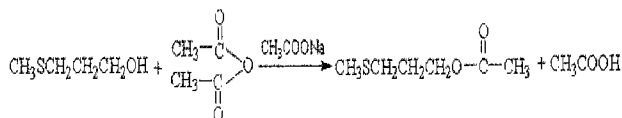
1.1 材料与仪器

乙酸酐 分析纯;3-甲硫基丙醇 食用级;乙酸钠 化学纯等。

岛津 GC-9A 气相色谱仪, Bruker Vector22 型傅立叶变换红外光谱仪, Varian Saturn 2100T 气-质联用仪。

1.2 乙酸 3-甲硫基丙醇酯的合成

1.2.1 反应原理



1.2.2 实验过程 在装有电动搅拌器、温度计、冷凝管和恒压滴液漏斗的 250mL 四口瓶中,加入 1.23g (0.015mol)无水乙酸钠, 20.7mL (0.22mol)乙酸酐。搅拌下加热至 55℃, 停止加热, 开始滴加 20.6mL (0.2mol)的 3-甲硫基丙醇, 保持反应温度在 85℃以下。加完后, 保持反应温度在 85~95℃, 继续反应 2h, 停止加热。加入 60mL 蒸馏水, 搅拌 5min, 待反应液冷却后, 将其倒入分液漏斗中, 分出下面油层。油层分别用 60mL 蒸馏水和 50mL 5% 的碳酸钠水溶液洗涤。将油层同时用无水碳酸钠和无水氯化钙干燥, 过滤, 进行常压蒸馏, 收集 96~98℃/1.9kPa 的馏分, 得到无色透明的液体, 即为产物乙酸 3-甲硫基丙醇酯。

1.3 产物结构确定

1.3.1 气相色谱分析 分析条件: 采用 FFAP 填充柱, 柱长 3m, 内径 3mm, 柱温 140℃, 样品在 210℃ 的恒定温度下气化。气相色谱分析表明, 产物中乙酸 3-

收稿日期: 2004-07-12

作者简介: 刘玉平(1969-), 男, 助理研究员, 研究方向: 食品香料与香精。

甲硫基丙醇酯含量为 96.5%,保留时间为 2.38min。

1.3.2 红外光谱分析 采用液膜法对乙酸 3-甲硫基丙醇酯进行红外光谱测定,结果如下: -CH₃ 的吸收峰有 2918、1436、1385、1365cm⁻¹, CH₂ 的吸收峰有 736cm⁻¹, C=O 的吸收峰有 1741cm⁻¹, C-O 的吸收峰有 1242cm⁻¹, C-S 的吸收峰有 633、605cm⁻¹, C-C 的吸收峰有 1039cm⁻¹。

1.3.3 气-质联用分析 分析条件:采用 30m 毛细管柱,程序升温(20℃/min,50~260℃),气化室温度为 260℃,电离能 70eV。气-质联用分析表明,M+1 峰为 148,基峰为 89(CH₃SCH₂CH₂CH₂⁺),主要离子碎片的质荷比为:61(CH₃SCH₂⁺),43(CH₃CO⁺)。

结合红外光谱和质谱分析结果可知,所得产物为乙酸 3-甲硫基丙醇酯。

2 结果与讨论

2.1 L₉(3⁴)正交实验

在实验过程中发现,乙酸酐与 3-甲硫基丙醇的摩尔比(A)、反应时间(B)、催化剂的用量(C)、反应温度(D)对产率有影响。首先设计了四因素三水平 L₉(3⁴)正交实验,因素水平见表 1,正交实验结果略。

表 1 L₉(3⁴)因素水平表

水平	因素			
	A 摩尔比	B 反应时间(h)	C 催化剂的用量(g)	D 反应温度(℃)
1	0.20:0.20	2	4.92	70~80
2	0.22:0.20	1	1.64	100~110
3	0.2:0.22	1.5	8.20	85~95

由极差可以看出,在原料摩尔比(A)、反应时间(B)、催化剂用量(C)及反应温度(D)四个因素中,极差大小顺序为:R_C>R_A>R_D>R_B,较优工艺条件为 A₂B₁C₂D₃,即为正交实验中的 4 号实验。

2.2 验证实验

对较优工艺条件进行了多次实验,产率均在 94%(质量分数)以上。为了进一步考察催化剂用量和反应时间对产率的影响,对其进行了单因素实验。

2.2.1 减少催化剂用量对产率的影响 在乙酸酐与 3-甲硫基丙醇的摩尔比为 0.22:0.2,反应时间为 2h,反应温度为 85~95℃的固定条件下,减小催化剂的用量,考察不同催化剂用量对产率的影响,结果见表 2。

表 2 催化剂用量对产率的影响

催化剂用量(g)	1.64	1.23	0.82	0.41
产率(% ,质量分数)	94.3	97.7	90.2	89.5

由实验结果可知,随着催化剂用量的减小,产率有一个极大值,即当乙酸钠的用量为 1.23g(0.015mol)时,产率较高。

2.2.2 延长反应时间对产率的影响 在乙酸酐与 3-甲硫基丙醇的摩尔比为 0.22:0.2,催化剂乙酸钠的用量为 1.23g,反应温度为 85~95℃的固定条件下,改变反应时间,考察不同反应时间对产率的影响,结果见表 3。

表 3 延长反应时间对反应产率的影响

反应时间(h)	2	2.5	3
产率(% ,质量分数)	97.7	96.5	95.0

由于该反应是可逆反应,当反应时间不足 2h 时,反应不完全,产率低;当反应超过 2h 时,反应向逆方向进行,使得产率降低,所以 2h 为最佳反应时间。

3 结论

通过实验得到以乙酸钠为催化剂合成乙酸 3-甲硫基丙醇酯较优的条件为:乙酸酐与 3-甲硫基丙醇的摩尔比为 0.22:0.2,催化剂乙酸钠的用量为 1.23g,在 85~95℃下反应 2h,产率为 97.7%。该方法反应条件温和,原料易得,操作简单,易于工业化。

参考文献:

- [1] S Grant Wyllie, David N Leach. Sulfur-containing compounds in the aroma volatiles of melons [J]. Journal of agricultural and food chemistry.1992,40(2):253~256.
- [2] Katsumi Umamo, Yukio Hagi, et al. Volatile constituents of green and ripened pineapple[J]. Journal of agricultural and food chemistry,1992,40(4):599~603.
- [3] H E Spinnler, A Djian. Bioconversion of amino acids into flavouring alcohols and esters by Erwinia carotovora subsp. Atroseptica[J]. Applied microbiology and biotechnology, 1991,35(2):264~269.
- [4] P Newberne, R L Smith, et al. GRAS Flavoring Substances 18[J]. Food Technology, 1998,52(9):81~89.
- [5] Frederick Challenger, Margaret Isabel Simpson. Studies on biological methylation. Part XII [J]. Journal of the Chemical Society,1948:1591~1597.
- [6] K S Boustany. Addition of methanethiol to some α,β-unsaturated aldehydes and study of the reduction and acetalisation of the addition products[J]. Journal of chemistry of the United Arab Republic, 1966,9(3):317~322.

《食品工业科技》愿为企业铺路、搭桥