

食用香料 3-庚醇的合成与应用

刘玉平^{1,2}, 尹德才², 黄明泉², 孙宝国^{2,*}

(1. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037)

摘 要: 以乙基溴化镁和正戊醛为原料, 经亲核加成反应合成了食用香料 3-庚醇, 考察原料物质的量配比、制备乙基溴化镁的回流时间以及正戊醛与乙基溴化镁反应的回流时间对产率的影响。结果表明, 较佳的反应条件为: 正戊醛、溴乙烷和镁屑的物质的量配比为 1.0:1.2:1.5, 制备乙基溴化镁的回流时间为 45min, 正戊醛与乙基溴化镁回流反应 30min, 在此条件下, 3-庚醇的产率为 87.3%。通过气相色谱、红外光谱、色质联机和核磁共振等数据对所合成的目标产物的结构进行了确定。对合成的 3-庚醇进行了香气评价, 并将其用于调配食用香蕉香精中。

关键词: 3-庚醇; 正戊醛; 乙基溴化镁; 食用香料; 合成

Synthesis and Application of Edible Flavor 3-Heptanol

LIU Yu-ping^{1,2}, YIN De-cai², HUANG Ming-quan², SUN Bao-guo^{2,*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

Abstract: 3-Heptanol, an edible flavor, was synthesized through a nucleophilic addition reaction of ethylmagnesium bromide with *n*-pentanal. Factors influencing 3-heptanol yield, such as molar ratio of raw materials, refluxing time in preparing ethylmagnesium bromide and refluxing time in its addition reaction with *n*-pentanal were discussed. The optimal reaction conditions were obtained as follows: mole ratio of *n*-pentanal, monobromoethane and magnesium 1.0:1.2:1.5, refluxing time in preparing ethylmagnesium bromide 45 min, and refluxing time in preparing 3-heptanol 30 min. The yield of 3-heptanol under such conditions was 87.3%. The target product obtained was subjected to structure characterization by means of GC, IR GC-MS and ¹H NMR and its characteristic aroma was evaluated. In addition, this flavor was successfully used in commercial banana essence.

Key words: 3-heptanol; *n*-pentanal; ethylmagnesium bromide; flavor; synthesis

中图分类号: TS264.3

文献标识码: B

文章编号: 1002-6630(2010)02-0284-03

3-庚醇具有强烈的药草气息和新鲜的水果香气^[1], 天然存在于香蕉、番木瓜、咖啡、奶油、椒样薄荷油、法国炸土豆、烤牛肉、白兰地酒中^[2], 可用于调配香蕉、草莓、蘑菇等食用香精。1978 年美国食用香料与提取物制造者协会(flavour extract manufacturer's association, FEMA)对外公布了 3-庚醇的 FEMA 编号为 3547, 并建议在食品中的用量为 6.3~18.5mg/kg^[3]。欧洲理事会(council of Europe, CoE)认为它是可以直接加入食品中而不危害人体健康的香味物质, 其 CoE 编号为 544, 建议饮料中用量为 5mg/kg, 食品中用量为 20mg/kg^[2]。

通过文献调研发现 3-庚醇的合成方法主要有三种: 第一种是采用催化氧化正庚烷的方法^[4-5]; 第二种是采用催化加氢还原 3-庚酮的方法^[1,6]; 第三种方法是采用格氏试剂与醛发生亲核加成的方法。第三种方法根据所采用

的原料不同又可以分为两种, 一种是采用正丁基溴化镁与丙醛发生亲核加成^[7-9], 另一种是采用乙基溴化镁与正戊醛发生亲核加成反应制得。在所调研的文献中发现, 采用正丁基溴化镁与丙醛反应制备 3-庚醇已经有文献报道, 而采用乙基溴化镁与正戊醛发生亲核加成反应制备 3-庚醇未见报道。本实验拟采用镁与溴乙烷反应制得乙基溴化镁, 乙基溴化镁与正戊醛发生亲核加成反应, 然后在酸性条件下水解制备 3-庚醇。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

镁屑(化学纯)、溴乙烷(分析纯)、正戊醛(化学纯)、盐酸(化学纯)、乙醚(分析纯) 北京化学试剂公司。

Avater370型傅里叶变换红外光谱仪 美国尼高力公

收稿日期: 2009-02-09

基金项目: 北京市优秀人才培养资助项目(20081D0500300127)

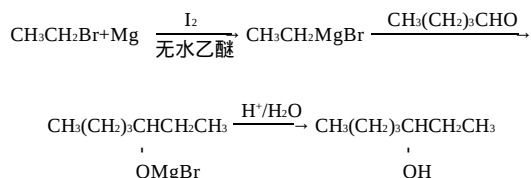
作者简介: 刘玉平(1969—), 男, 副教授, 博士研究生, 研究方向为食用香料与香精。E-mail: liuyyp@th.btbu.edu.cn

* 通信作者: 孙宝国(1961—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食用香料与香精。E-mail: sunbg@btbu.edu.cn

司; 6890N-5973I 型气-质联用仪、6890N 型气相色谱仪美国安捷伦公司; AV400M 核磁共振仪 布鲁克公司。

1.2 3-庚醇的合成

反应式如下:



在装有回流冷凝管(接干燥管)、磁力搅拌器、恒压滴液漏斗的250mL四口烧瓶中加入2.88g(0.12mol)的镁屑和10mL的无水乙醚(使镁屑完全浸没在乙醚中)。将7.5mL(0.1mol)溴乙烷溶解于25mL的无水乙醚,加入恒压滴液漏斗中,在反应之前,向四口烧瓶中滴入几滴溴乙烷与乙醚的混合液,然后加入1~2粒碘粒,待碘色完全退去,向四口烧瓶中缓慢滴加溴乙烷与乙醚的混合液,控制滴加速度,保证回流即可。将溴乙烷滴加完毕后,在油浴加热下继续回流反应45min,温度控制在45~55℃之间,制得乙基溴化镁。用冰水浴将制得的乙基溴化镁冷却,备用。

将10.6mL(0.1mol)正戊醛溶解于30mL无水乙醚中,加入恒压滴液漏斗,缓慢滴加至冷却的格氏试剂中。滴加完毕后,撤去冰水浴,换上油浴继续在搅拌的条件下加热回流反应30min。反应完毕后,撤去油浴,冷却至室温。

在500mL烧杯中加入250mL冰水混合物,再加入15mL质量分数35%的浓盐酸,搅拌均匀。将上述反应混合液慢慢倒入烧杯中,同时用玻璃棒搅拌以防止反应液溅出(注意不能将未反应完的镁屑倒入)。当四口烧瓶中的反应混合液全部倒入冰水后充分搅拌,用pH试纸测混合液的酸碱度,如果溶液显碱性,则用稀盐酸调至弱酸性。将混合液移入分液漏斗中,用60mL的乙醚进行萃取,合并有机相用100mL的饱和食盐水洗涤,然后用无水硫酸钠干燥、过滤,采用旋蒸除去乙醚,减压蒸馏,收集64~66℃、2.0kPa时的馏分,得到无色透明液体,具有药草气息,即为产物3-庚醇。气相色谱分析表明,所得产物中3-庚醇的含量为97.6%。

1.3 结构确定

1.3.1 红外光谱分析

将样品与无水溴化钾混合研磨,进行压片,采用傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析。

1.3.2 气-质联用分析

气相色谱条件:采用DB-5MS型毛细管柱[0.25mm(内径)×30m(长度),0.25μm(膜厚)];程序升温,初温50℃(停留2min),升温速度25℃/min,终温280℃(停留2min);进样口温度为250℃,分流比为50:1;柱流速1mL/min。

质谱条件:四极杆质谱检测器;EI电离源;电子

轰击源70eV;离子源230℃,四极杆150℃;溶剂延迟2min;辅助温度280℃。

1.3.3 核磁共振分析(¹H-NMR)

用CDCl₃将样品稀释,对所得产物进行核磁共振分析。

2 结果与分析

2.1 结构鉴定结果

2.1.1 红外光谱分析结果

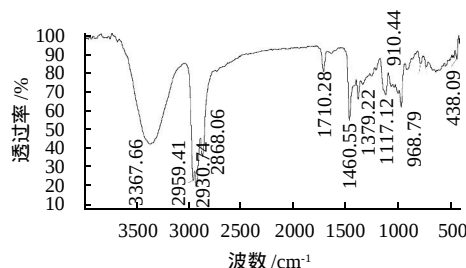


图1 目标产物的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of target product

红外光谱分析所得谱图见图1。谱图解析结果如下:吸收峰波数(cm⁻¹):3367(归属于O—H伸缩振动)、2959和2868(归属于CH₃中C—H的伸缩振动)、2930(归属于CH₂中C—H的伸缩振动)、1379(归属CH₃中C—H弯曲振动)、1117(归属于C—O的伸缩振动)。以上结果表明产物中含有—OH官能团。

2.1.2 气-质联用分析结果

气-质联用分析表明,所得产物中主成分为3-庚醇,基峰为59(CH₃CH₂CH=OH⁺),分子碎片有:115(M-1)、87(CH₃CH₂CH₂CH=OH⁺)、57(C₄H₉⁺)、29(CH₃CH₂⁺);同时分析结果表明产物中还含有少量3-庚酮和正戊醇。

2.1.3 核磁共振分析结果

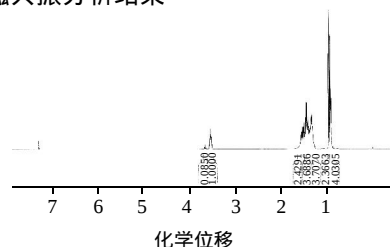


图2 目标产物的核磁共振氢谱图

Fig.2 ¹H-NMR spectrum of target product

核磁共振分析所得谱图见图2。谱图解析结果如下:δ3.51(1H, m), δ1.26~1.56(9H, m), δ0.94(3H, t), δ0.91(3H, t)。对应于化学位移为3.51的H是与羟基相连的碳原子上的一个氢,为五重峰;两个甲基中H的峰分别出现在0.94和0.91处,为两组三重峰,由于化学位移接近,呈现出不对称的五重峰;羟基的1

个H和其他四个亚甲基的8个H出现在化学位移1.26~1.56处,形成一组多重峰,符合3-庚醇的结构。

2.2 合成条件的优化

为了提高优化3-庚醇的合成条件,考察了原料物质的量的比和回流时间对3-庚醇产率的影响。

2.2.1 原料的物质的量的比对产率的影响

制备乙基溴化镁时回流反应45min,乙基溴化镁与正戊醛亲核加成反应回流30min。采用0.2mol正戊醛,改变正戊醛、溴乙烷和镁屑的物质的量进行实验,所得结果见表1。

表1 不同原料物质的量比对产率的影响
Table 1 Effect of molar ratio of raw materials on 3-heptanol yield

正戊醛:溴乙烷:镁屑 (物质的量比)	1.0:1.0:1.0	1.0:1.0:1.2	1.0:1.2:1.2	1.0:1.2:1.5
产率/%	77.6	80.9	81.7	87.3

随着溴乙烷、镁屑的物质的量的增大,产率增加。在所选的条件下,当正戊醛、溴乙烷和镁屑的物质的量配比为1:1.2:1.5时,3-庚醇的产率较高,为87.3%。在制备乙基溴化镁时,由于镁屑的表面会有部分发生氧化,为了使溴乙烷完全反应,镁要过量;同时从平衡角度考虑,镁过量也有利于乙基溴化镁的生成。在乙基溴化镁与正戊醛反应时,反应产物烷氧基溴化镁会与正戊醛反应生成3-庚酮和正戊醇,为了防止该副反应发生,正戊醛不宜过量,并且要注意原料加入顺序,即将正戊醛加入乙基溴化镁中。

2.2.2 制备乙基溴化镁的回流反应时间对产率的影响

采用0.2mol正戊醛,正戊醛、溴乙烷和镁屑的物质的量的配比为1:1.2:1.5,乙基溴化镁与正戊醛亲核加成过程回流反应30min。考察制备乙基溴化镁的回流时间对产率的影响,结果见表2。

表2 制备乙基溴化镁的回流时间对产率的影响
Table 2 Effect of refluxing time in preparing ethylmagnesium bromide on 3-heptanol yield

回流时间/min	20	45	70
产率/%	70.8	87.3	87.0

实验结果表明制备乙基溴化镁时所采用的回流时间不宜过长,因为回流时间过长会使部分空气进入反应体系,而空气中的氧、二氧化碳和水分都会和乙基溴化镁反应,使得终产物产率有所降低,在所考察的时间中回流45min时产率较高。

2.2.3 正戊醛和乙基溴化镁反应时回流时间对产率的影响

采用0.2mol正戊醛,正戊醛、溴乙烷和镁屑的物质的量配比为1:1.2:1.5,制备乙基溴化镁时回流45min。考察乙基溴化镁与正戊醛亲核加成的回流时间对产率的影响,结果见表3。

表3 正戊醛与乙基溴化镁反应的回流时间对产率的影响

Table 3 Effect of refluxing time in addition reaction on 3-heptanol yield

回流时间/min	10	30	50
产率/%	80.5	87.3	82.5

实验结果表明正戊醛和乙基溴化镁反应时所采用的回流时间不宜过长,因为回流时间过长可能会促使某些副反应发生,使得终产物产率有所降低,在所考察的时间中回流30min时产率较高,为87.3%。

2.3 3-庚醇的应用

2.3.1 评香

纯的3-庚醇具有强烈的药草气息,用1,2-丙二醇把3-庚醇稀释成质量分数1%的溶液,具有威士忌、香蕉、蘑菇及发酵的气息。

2.3.2 在香蕉香精中的应用

在调配食用香蕉香精时,使用了3-庚醇,与不使用3-庚醇的香蕉香精对比,发现使用3-庚醇的香蕉香精香气透发、圆润,整体香气协调,配方如下:乙酸乙酯0.16g、乙酸丁酯0.08g、乙酸异戊酯10.31g、丁酸乙酯0.12g、丁酸异戊酯1.05g、异戊醇0.09g、3-庚醇0.08g、丁香油0.09g、香兰素0.32g、蒸馏水40.00g、95%乙醇溶液47.70g。

3 结论

本实验以溴乙烷和镁为原料制得乙基溴化镁,乙基溴化镁与正戊醛发生亲核加成反应,在酸性条件下水解,合成了食用香料3-庚醇,产率为87.3%。对所合成的3-庚醇进行了香气评价,并在食用香蕉香精中进行了应用,使得所调配出来的食用香蕉香精香气更接近天然香蕉的香气。本实验所采用的方法原料易得,操作简便,易于工业化。

参考文献:

- [1] GIBKA J, GORA J, GLINSKI M, et al. Synthesis and odor characteristic of some aliphatic C-7 to C-13 ketones, alcohols and their derivatives [J]. Perfumer and Flavorist, 1999, 24(5): 19-22.
- [2] BURDOCK G A. Fenaroli's handbook of flavor ingredients[M]. 5th ed. Florida: CRC Press, 2004: 756-757.
- [3] OSER B L, FORD R A. 11 GRAS substances[J]. Food Technology, 1978, 32(2): 60-70.
- [4] YIU S M, MAN W L, LAUT C. Efficient catalytic oxidation of alkanes by lewis acids [OsVI(N)Cl₄]⁺ using peroxides as terminal oxidants[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(32): 10821-10827.
- [5] 周颖菲, 柏子龙, 方明芳, 等. 分子筛负载钨配合物催化剂对烃类氧化的择形选择性研究[J]. 分子催化, 2002, 16(6): 408-412.
- [6] MEBANE R C, HOLTE K L, GROSS B H. Transfer hydrogenation of ketones with 2-propanol and Raney nickel[J]. Synthetic Communications, 2007, 37(16): 2787-2791.
- [7] WEISS H M. Side reaction in a Grignard synthesis[J]. Journal of Chemical Education, 1999, 76(1): 76-77.
- [8] LLIE C T, VLASSA M, SILBERG I A, et al. Synthesis of ketones by Oppenauer oxidation[J]. Revue Roumaine de Chimie, 1999, 44(1): 45-47.
- [9] LEVENE P A, ALEXANDRE R, MARTIN K. Rotatory dispersion of configurationally related amines[J]. Journal of Biological Chemistry, 1937, 120: 759-775.