

琥珀酸单薄荷酯合成工艺的研究*

晏日安, 陈 磊, 黄雪松, 张广文, 黄才欢

(暨南大学食品系, 广东 广州, 510632)

摘 要 薄荷醇和琥珀酸酐在 4-二甲氨基吡啶的催化作用下, 以 CHCl_3 为溶剂, 合成凉味剂琥珀酸单薄荷酯。其最佳的反应条件为: 薄荷醇与琥珀酸酐的摩尔比为 1 : 1.5, 反应时间 24 h, 反应温度为 50℃, 催化剂与薄荷醇的摩尔比为 0.128 : 1, 产物纯度为 99.70%, 产率为 92.50%。

关键词 琥珀酸单薄荷酯, 凉味剂, 4-二甲氨基吡啶

薄荷醇是传统的清凉剂, 由于其能赋予产品清凉、新鲜的感觉, 因此在食品、医药、日化、烟草等行业得到了广泛的使用。但其缺点是: 薄荷的味道非常明显并带苦味及刺激性气味; 用量低时清凉效果不明显; 挥发性强故作用短暂; 几乎不溶于水和对眼睛有较强的刺激性等。为了克服这些缺点, 便不断产生了通过对其分子结构进行修饰而得到的新型凉味剂。琥珀酸单薄荷酯就是其中 1 种, 它具有清鲜, 长效和纯正的薄荷特征凉味, 无苦味, 几乎无气味, 不存在薄荷脑的易挥发、刺激性强等缺点, 因而作为一种凉味剂产品, 在食品中应用较多, 市场前景看好, 但是目前国内对其合成方法研究的报道很少。琥珀酸单薄荷酯的 FEMA 编号为 3 180, CAS 编号为 77341-67-4^[1], 在我国已被批准作为食品添加剂使用。

琥珀酸单薄荷酯是 1 种羧酸酯类化合物, 其合成方法可以有羧酸与醇直接酯化、酯的醇解、酰氯的醇解、酸酐的醇解及酰胺的醇解等方法。

本文主要采用 1 种新型的酰化催化剂——4-DMAP(4-二甲氨基吡啶), 利用其对醇类化合物和酸酐反应的催化作用来合成琥珀酸单薄荷酯^[2,3], 着重讨论了在 DMAP 的催化作用下, 通过薄荷醇和琥珀酸酐直接反应合成琥珀酸单薄荷酯的方法, 并对反应条件进行了筛选和优化。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

所用试剂均为化学纯或分析纯。

X-5 控温型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限

公司), Equinox 55 红外光谱仪(Bruker), 美国 Applied Bio system API 4000 型电喷雾质谱仪, 美国惠普公司 HP 6890N 气相色谱仪。

1.2 琥珀酸单薄荷酯的合成

向 100 mL 的三口烧瓶中加入薄荷醇 10 g (0.064 mol)、琥珀酸酐 9.6 g (0.096 mol)、4-DMAP 1.0 g (0.008 mol) 以及二氯乙烷 30 mL。磁力搅拌, 油浴加热使温度快速升高到 50℃, 回流反应 24 h。反应结束后, 抽滤除去沉淀物, 用少量二氯乙烷清洗, 所得滤液用质量分数 10% Na_2CO_3 溶液约 106 mL 洗涤^[4,5]。分层, 取上层水溶液, 向其加入质量分数 10% 的 HCl 约 60 mL, 酸化至 pH3.0, 再用 50 mL $\times 2$ 的 CHCl_3 萃取 2 次, 用无水 MgSO_4 干燥, 80℃ 水循环泵下浓缩, 得到浅黄色液体, 常温下放置约 0.5 h 开始凝固成白色固体, 碾成粉末, 40℃ 下减压真空干燥 6h, 得到白色粉末, 质量 14.12g, 产率 92.50%。随后对其进行熔点测定, 红外测试。

2 结果与讨论

2.1 结 果

2.1.1 熔点测定

纯化后的产品用显微熔点测定仪测定, 熔点为 61~63℃, 与文献值^[6] (60~64℃) 一样, 表明产物的纯度很好。

2.1.2 红外光谱

红外光谱图分析: 取产品用 KBr 压片进行红外光谱检测, 其红外图谱见图 1(横坐标为波数、纵坐标为透射率)。

产物红外光谱的吸收峰为:

(1) 3 444.24 cm^{-1} 是羧酸中的羟基伸缩振动吸收峰。

(2) 1 725.98 cm^{-1} 是酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动

第一作者: 博士, 教授。

* 国家高新技术研究发展计划 (863 计划) 项目资助 (2007AA102340)

收稿日期: 2008-02-20, 改回日期: 2008-09-17

吸收峰,1 553.55 cm^{-1} 为羧基中 C=O 伸缩振动的吸收峰,进一步证明有羧酸。

(3)1 218.79 cm^{-1} 和 1 174.43 cm^{-1} 是酯中的 C—O 伸缩振动吸收峰。

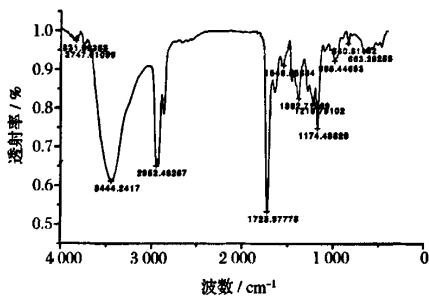


图 1 琥珀酸单薄荷酯的红外光谱

2.1.3 质谱测定

产物经过处理,其质谱图见图 2(横坐标为质核比、纵坐标为丰度)。

在产物的质谱图中,出现了基峰 m/z 255,琥珀酸单薄荷酯的分子量为 256。由于琥珀酸单薄荷酯易电离出 1 个 H^+ ,分子量减 1,所以 255 为其 $\text{M}-1$ 。

2.1.4 气相色谱分析

色谱柱: HP-5(crosslinked 5% pH ME Siloxane)50m \times 0.32mm \times 1.05 μm 毛细管柱。

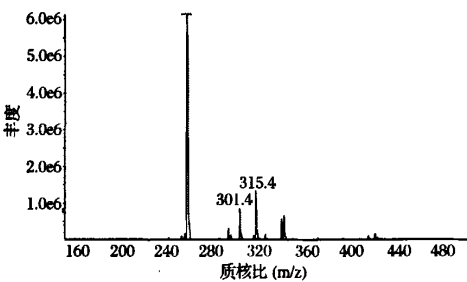


图 2 琥珀酸单薄荷酯的质谱图

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 程序升温条件: 柱初温 70 $^{\circ}\text{C}$,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 80 $^{\circ}\text{C}$ 、3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 190 $^{\circ}\text{C}$ 、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 250 $^{\circ}\text{C}$;汽化室温度: 250 $^{\circ}\text{C}$;载气为氮气,流量 0.6 mL/min。

称取一定量产物,溶于乙酸乙酯中,进样量为 2 μL ,在产物的气相色谱图中出现以下 3 个主要峰(见表 1),其中,峰 1 为溶剂峰;峰 2 为未完全反应的反应物薄荷醇;峰 3 为产品琥珀酸单薄荷酯。采用归一法计算得琥珀酸单薄荷酯的纯度为 99.70%。

表 1 含量分析气相色谱数据表

峰序	保留时间/min	峰类型	峰宽/min	峰面积/PA * s	峰高/PA	峰面积比/%
1	2.278	PB S	0.014 2	2.146 54e4	2.241 23e4	77.7303 5
2	10.611	PB	0.055 5	18.68 902	4.903 98	0.067 47
3	22.051	PB	0.178 3	6 150.332 03	423.835 94	22.202 19

2.2 讨论

2.2.1 反应溶剂的选择

根据反应物薄荷醇、琥珀酸酐和催化剂 DMAP 的溶解性,本文选择二氯乙烷作为反应溶剂。

2.2.2 反应物摩尔比对反应的影响

选用薄荷醇 10 g, 催化剂 DMAP 0.6 g, 温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 20 h, 对反应物摩尔比对反应的影响进行了探讨,结果见图 3。

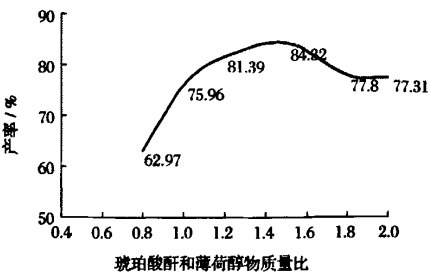


图 3 琥珀酸酐和薄荷醇摩尔比对产率的影响

由图 3 可见,起初反应产率随着琥珀酸酐与薄荷醇的摩尔比增大而增大,但是超过 1.5 : 1 时,再增加琥珀酸酐的量,产率反而下降,并趋于平衡。因此,琥

珀酸酐和薄荷醇的摩尔比以 1.5 : 1 为宜。

2.2.3 时间对反应的影响

在讨论时间对产率的反应影响时,选定琥珀酸酐和薄荷醇的摩尔比为 1.5 : 1,薄荷醇为 10 g,催化剂 DMAP 为 0.6 g,反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,结果如图 4 所示。

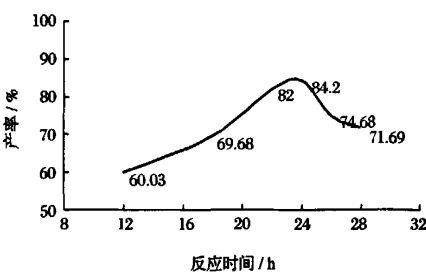


图 4 反应时间对产率的影响

由图 4 可以看出,在反应时间为 24 h,达到最高产率,这与用 TLC 法监测的结果相一致,而在此前后 4h 反应产率波动较大。

2.2.4 温度对反应的影响

在讨论温度对反应产率的影响时,选定琥珀酸酐和薄荷醇的摩尔比为 1.5 : 1,薄荷醇为 10 g,反应时

间为 24 h, 催化剂 DMAP 为 0.6 g, 结果见图 5。

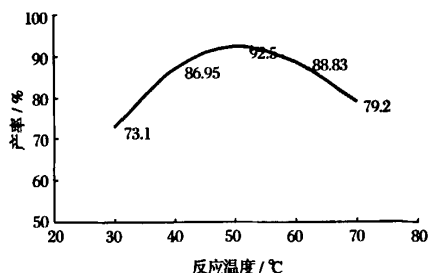


图 5 反应温度对产率的影响

由图 5 发现, 随着反应温度的升高, 产率先上升再下降, 50℃ 达到最大。在反应温度为 30、40℃ 时, 观察到副产物为白色粉末状固体; 而在 50℃ 时, 副产物虽然大部分仍为白色粉末固体, 但是开始有白色针状晶体出现。因此, 50℃ 可能成为反应的一个分界点, 具体机理有待于进一步的分析。

2.2.5 催化剂用量对反应的影响

DMAP 是 1 种新型的酰化催化剂, 具有用量少、反应条件温和、操作简便等优点。因此选用它作为琥珀酸酐和薄荷醇反应生成琥珀酸单薄荷酯的催化剂, 琥珀酸酐和薄荷醇的摩尔比为 1.5 : 1, 薄荷醇为 10g, 反应温度为 50℃, 反应时间为 24h, 催化剂用量对反应产率的影响见图 6。

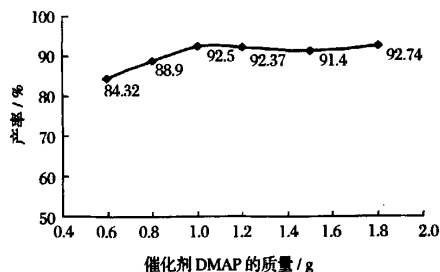


图 6 催化剂对产率的影响

从图 6 上可以看出, 催化剂 DMAP 用量对产率的影响较大, 当催化剂用量达到 1.0g (与薄荷醇的摩尔比为 0.125) 时, 产率达到 92.50%, 而再增加时产率基本不变, 因此催化剂 DMAP 与薄荷醇的摩尔比为 0.125 时, 即可达到最大的催化效果。

3 结 论

琥珀酸酐和薄荷醇在 DMAP 的催化作用下, 选用二氯乙烷作为溶剂, 可以直接反应生成琥珀酸单薄荷酯, 其最佳反应条件为: 琥珀酸酐和薄荷醇摩尔比为 1.5 : 1, 反应时间 24h, 反应温度为 50℃, 催化剂与薄荷醇摩尔比为 0.125 : 1, 产率可高达 92.50%。

用本法合成琥珀酸单薄荷酯, 原料易得, 操作简便, 产率高, 产品的熔点与文献一致, 红外、质谱数据与理论吻合, 有非常好的产业化前景。

参 考 文 献

- 1 Richard D, Hiserod T. Identification of monomenthyl succinate, monomenthyl glutarate, and dimenthyl glutarate in nature by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52, 3 536~3 541
- 2 Shimizu Takeshi, Nakada Tadashi. Preparation of dicarboxylic acid monoesters[P]. J P, 08198812. 1996-08-06
- 3 Shimizu T. Synthesis of dicarboxylic monoesters with cyclic anhydrides under high pressure[J]. Synlett, 1995, 6, 651~652
- 4 肖海鸿, 但东明. 应用 4-DMAP 催化合成乙酸薄荷酯的新方法[J]. 香精香料化妆品, 2004, 4(2): 14~16
- 5 郑庚修, 王秋芬. 乳酸薄荷酯的合成及应用[J]. 山东化工, 1994, (1): 16~18
- 6 舒宏福, 新合成食用香料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 210~211

Study on the Synthesis of Monomenthyl Succinate

Yan Rian, Chen Lei, Huang Xuesong, Zhang Guangwen, Huang Caihuan

(Department of Food, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT The monomenthyl succinate was synthesized by a direct reaction between succinic anhydride and menthol with DMAP as the catalyst in chloroform with a yield of 92.50%. The optimum conditions for the reaction were as follow: succinic anhydride and menthol in the mole ratio of 1.5 : 1; reaction time 24h; reaction temperature 50℃; DMAP and Menthol in the mole ratio of 0.128 : 1. Purity of the product is 99.70%.

Key words monomenthyl succinate, coolant agent, DMAP