

食用香料 2-戊烯酸的合成研究

谢建春, 孙宝国, 郑福平, 罗朝生

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037)

摘要: 以丙醛和丙二酸为原料, 哌啶为催化剂, 采用 Knoevenagel 反应合成了食用香料 2-戊烯酸反式构型, 产率 64.2%, 其具有干酪味、淡烤香味。较佳合成工艺为: 丙二酸与丙醛摩尔配比 1:1.5, 反应时间 3.5h。产品结构通过质谱、红外光谱、核磁共振进行了确认。

关键词: 反-2-戊烯酸; Knoevenagel 反应; 丙醛; 香料

Study on Synthesis of Flavor 2-Pentenoic Acid

XIE Jian-chun, SUN Bao-guo, ZHENG Fu-ping, LUO Chao-sheng

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

Abstract: With propanal and malonate as reaction agents and piperidine as the catalyst, Knoevenagel reaction was used in the synthesis of flavor 2-pentenoic acid. The yield was 64.2%. The product, mainly in the (E) isomer, imparted cheese and weak roasted odors. The optimal reaction technology was the mole ratio of propanal to malonate in 1:1.5 with the reaction time of 3.5 h. The structure of 2-pentenoic acid was confirmed by IR, MS and ¹H-NMR.

Key words (E)-2-pentenoic acid; Knoevenagel reaction; propanal; flavor

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)10-0252-03

2-戊烯酸是 FDA 最新公布的羧酸类香料, FEMA 号为 4193, 可用于奶酪、黄油、糖果、早餐粥、肉制品、焙烤食品等多种食品的加香。目前, 2-戊烯酸在国内无生产厂家, 而国外已有几家大公司供应该产品, 但尚未见此化合物的合成报道。本实验尝试以丙醛和丙二酸为原料用 Knoevenagel 缩合反应合成了 2-戊烯酸^[1-8], 研究结果对于 2-戊烯酸香料的开发研制具有一定的指导意义。

1 材料与方法

1.1 药品与仪器

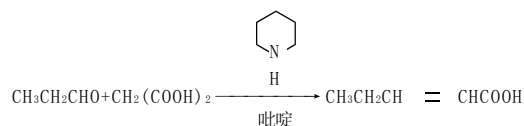
丙醛、丙二酸、吡啶、哌啶 国药集团北京化学试剂公司。

98-1-B型电子调温电热套 天津市泰斯特仪器有限公司; D-8401W 型多功能电动搅拌器 天津市华兴科学仪器厂; SHB-III A 型循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; Varian 3800 气相色谱 美国 Varian 公司; Agilent 5973I/6890N 型气-质联用仪 美国 Agilent 科技; AVATAR 370 FT-IR 红外光谱仪 美国 Thermo Nicolet 公司; Bruker 400M 核磁共振仪 德国

Bruker 公司。

1.2 2-戊烯酸的合成

1.2.1 Knoevenagel 反应方程式



1.2.2 操作步骤

在装有回流冷凝管、温度计、机械搅拌器的 100ml 四口烧瓶中加入 45ml 吡啶, 16.7g 丙二酸(0.16mol), 少量哌啶, 搅拌下用恒压滴液漏斗缓慢滴加 17.3ml 丙醛(0.24mol), 约 30min 加完, 然后加热回流 3.5h。

反应完毕, 蒸除吡啶、哌啶、未反应的醛后, 倒入 40ml 加有冰块的稀盐酸水溶液中, 氯仿萃取, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发除去氯仿, 再减压蒸馏收集 110~115℃/5kPa 馏分 10.3g, 产率 64.2%。产品稀释成 1% 的乙醇溶液后具有干酪味、淡烤香味。

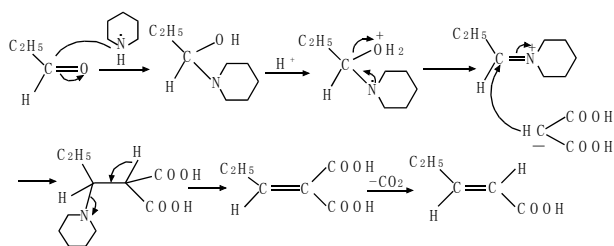
2 结果与分析

2.1 反应机理

收稿日期: 2007-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20676003)

作者简介: 谢建春(1967-), 女, 副教授, 博士, 主要从事香料化学领域研究。



可能的反应机理如上式^[9], 丙醛首先与催化剂哌啶形成亚胺盐正离子, 再与丙二酸碳负离子亲核加成, 然后反式消除得到2-戊烯酸。

2.2 合成工艺

2.2.1 原料配比的影响

将反应时间固定为5h, 在丙二酸与丙醛的摩尔配比分别为1:1.5、1:1.2、1:1.0的条件下进行实验, 气相色谱检测最终反应液中2-戊烯酸的相对百分含量结果如图1。由图1可知, 在丙二酸与丙醛的摩尔配比为1:1.5时, 反应进行得更为完全, 产物相对含量为91.8%。

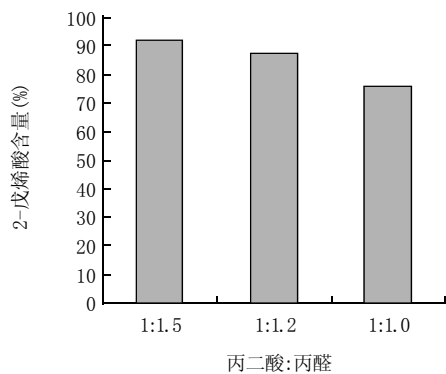


图1 丙二酸与丙醛不同摩尔配比时反应液中2-戊烯酸相对含量

Fig.1 Percentages of 2-pentenoic acid in final reaction mixtures at different mole ratios of malonate to propanal

2.2.2 反应时间的影响

将丙二酸与丙醛的摩尔配比固定为1:1.5, 当反应时间进行到2、3.5、5h时, 抽取反应液, 气相色谱检测2-戊烯酸的相对含量, 结果如图2。由图2可知, 时间为3.5h时, 反应已进行得较为完全, 2-戊烯酸的相对含量为91.2%, 而时间延长至5h时, 2-戊烯酸相对含量为91.8%, 增加较少。此外, 由气相色谱分析还发现, 时间对反应的区域选择性有影响, 由于2-戊烯酸是 α, β 共轭不饱和酸, 属于热力学稳定产物, 时间从2h增加至3.5h或5h, 反应液中3-戊烯酸副产物含量将有所降低。

根据以上研究, 确定合成2-戊烯酸的较佳工艺为: 丙二酸与丙醛摩尔配比为1:1.5, 反应时间3.5h,

2.3 2-戊烯酸的结构鉴定

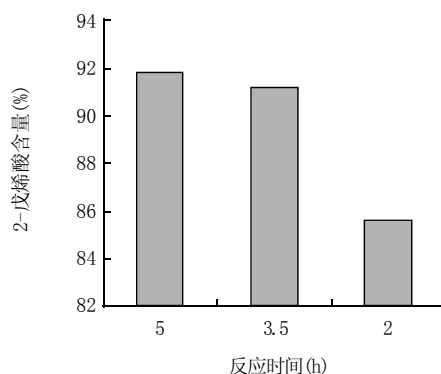


图2 不同反应时间时反应液中2-戊烯酸的相对含量

Fig.2 Percentages of 2-pentenoic acid in reaction mixtures of different reaction times

图3~5分别是2-戊烯酸的质谱分析、红外光谱分析、核磁共振分析谱图。谱图解析如下:

质谱分析: 主要离子 m/z : 100 (M)、82 (M-H₂O)、55 (M-COOH)

红外分析: IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2971, 2928 (烷基 C-H), 1697 (C=O), 1654 (C=C)、1213 (C-O), 1419、930 (O-H)

核磁共振: ¹HNMR (CDCl₃, TMS 内标, δ): 12.15 (1H, S), 5.80 (1H, d), 7.1 (1H, m), 2.25 (2H, m), 1.04

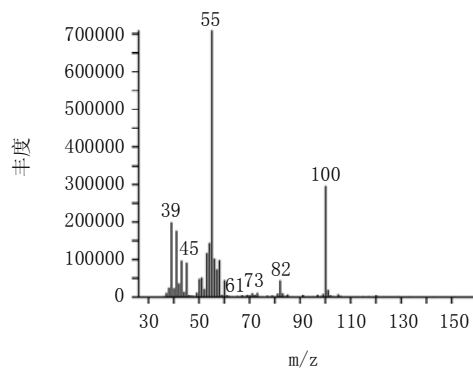


图3 2-戊烯酸的质谱图

Fig.3 Mass spectra of 2-pentenoic acid

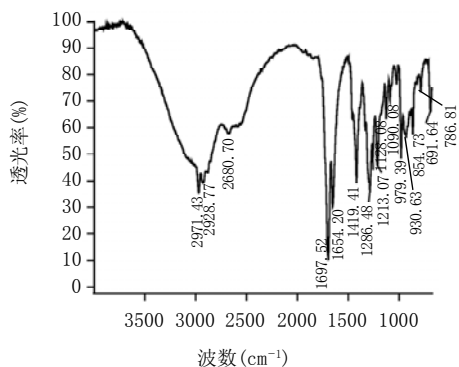


图4 2-戊烯酸的红外光谱图

Fig.4 IR spectrum of 2-pentenoic acid

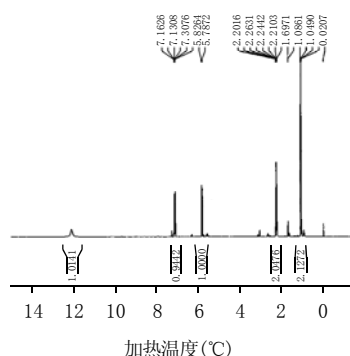


图5 2-戊烯酸的氢核磁共振谱图

Fig.5 Nuclear magnetic resonance spectrum of 2-pentenoic acid

(3H, t)

上述分析结果确认所合成化合物为2-戊烯酸,且除了从气相色谱分析或气-质联机分析的色谱图可以看出外,核磁共振结果可进一步证明产物是反-2-戊烯酸。

3 结论

以丙醛和丙二酸为原料,哌啶作催化剂,采用Knoevenagel反应合成了反-2-戊烯酸,其具有干酪香、淡烤香香气特征。合成路线具有操作简单、产率较高、

区域选择性和立体选择性好的优点。较佳合成工艺为:丙二酸与丙醛摩尔配比1:1.5,反应时间3.5h。产品结构经红外光谱、质谱、核磁共振氢谱进行了确认。

参考文献:

- [1] 张强, 闻勃, HENIN J, 等. γ -甲基-1,4-戊内酯的新合成方法[J]. 中国医药工业杂志, 2000, 31(6): 276-277.
- [2] 辛淮生, 笪远峰, 付海珍. β -取代丙烯酸Knoevenagel-Doebner合成研究[J]. 镇江医学院学报, 1997, 7(3): 266-272.
- [3] 笪远峰, 戚雪勇. β -取代丙烯酸的合成研究[J]. 化学世界, 1998(4): 174-177.
- [4] 杨新宇, 杨丽珠, 王建光. 室温离子液体中的Knoevenagel缩合反应[J]. 温州医学院学报, 2006, 36(4): 367-368.
- [5] 侯敏, 余波, 李志良. 微波辐射下肉桂酸的合成研究[J]. 合成化学, 2002(3): 211-215.
- [6] 徐永利, 左伯军, 韩荣江. 一种合成 α , β -不饱和二元酸的新方法[J]. 山东轻工业学院学报, 1999(4): 57-59.
- [7] 张红, 罗斯泰, 王锦旋. 无溶剂微波辐射醋酸铵催化合成肉桂酸[J]. 2005(3): 11-14.
- [8] 郑人华, 裴文. α , β -不饱和酸化学的研究进展[J]. 浙江化工, 2001(4): 42; 43-45.
- [9] 邢其毅, 徐瑞秋, 裴伟伟, 等. 基础有机化学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2006.

欢迎订阅 2008

ISSN 1000-0411
CN 32-1235/TS

江苏调味副食品

双月刊 邮发代号: 28-195

《江苏调味副食品》杂志是《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊,《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《中国期刊网》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》来源期刊。

《江苏调味副食品》杂志是集我国调味品、食品、保健品、饮料及酒类酿造等行业的新产品、新技术、新成果于一体的科技期刊。主要栏目有:专论与综述,开发与研究,酿造与检测,生产与技术,经营与管理,科技广角及信息广角等。

- 邮局订阅: 全国各邮局均可订阅。定价6.5元/期, 39元/年。
- 现金订阅: 直接汇款至我部, 全年定价39元(包含邮费)。本部常年办理。

地址: 江苏镇江市中山西路84号 邮编: 212004
电话: 0511-85237752 传真: 0511-85230209
E-mail: 13952807793@163.com

食品工业科技

月刊

邮发代号: 2-399

全国中文核心期刊 轻工行业优秀期刊
权威·核心·领先·实用·全面

大16开, 全铜版纸印刷, 300页; 单价: 25元, 全年: 300元; 刊号: ISSN1002-0306/CN11-1759/TS, 可通过各地邮局订阅, 或直接汇款至本刊编辑部订阅。

铜版印刷 300页

一套《食品工业科技》在手
纵观食品工业发展全貌!

地址: 北京市永外沙子口路70号 邮编: 100075
电话: 010-67275896
传真: 010-87287944