

# 食用香料化合物 1- 甲硫基 -2- 丙酮和 1- 正丁硫基 -2- 丙酮的合成

郑福平，陈海涛，孙宝国，谢建春，刘玉平，田红玉，梁梦兰  
(北京工商大学化学与环境工程学院，北京 100037)

**摘 要：**分别采用过量甲硫醇和正丁硫醇与氢氧化钠、氯丙酮反应，制得 1- 甲硫基 -2- 丙酮和 1- 正丁硫基 -2- 丙酮两种食用香料化合物，产率分别为 66.4% 和 78.4%(按氯丙酮计)。采用元素分析、红外光谱、氢核磁共振、色 - 质联机等手段对产品进行了结构表征。  
**关键词：**1- 甲硫基 -2- 丙酮；1- 正丁硫基 -2- 丙酮；香料化合物；合成

## Syntheses of Flavoring Compounds 1-Methylthio-2-Propanone and 1-n-Butylthio-2-Propanone

ZHENG Fu-ping, CHEN Hai-tao, SUN Bao-guo, XIE Jian-chun,  
LIU Yu-ping, TIAN Hong-yu, LIANG Meng-lan  
(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University,  
Beijing 100037,China)

**Abstract：**Two flavoring agents 1-methylthio-2-propanone and 1-n-butylthio-2-propanone were synthesized by the reaction of sodium hydroxide and chloroacetone with excess amount of methyl mercaptan and butyl mercaptan respectively. The yields was 66.4% and 78.4% in turn (based on the amount of chloroacetone). Structure of the target compounds was identified by means of elemental analysis, FTIR, 1 H NMR and GC-MS data.  
**Key words:** 1-methylthio-2-propanone; 1-n-butylthio-2-propanone; flavoring compounds; synthesis  
中图分类号：TS264.3 文献标识码：A 文章编号：1002-6630(2005)09-0317-04

醛酮类化合物和硫醚类化合物是两类重要的食用香料，往往存在于许多天然食品和精油中，是食品的重要香成分，对形成食品的香气具有重要作用。甲硫基醛酮类化合物结构上兼有醛酮和不对称甲硫醚的特点，往往具有独特的香气效果，对调配食品香精具有重要作用。目前，由美国食品香料与萃取物制造者协会(FEMA)、世界卫生组织/联合国粮农组织食品添加剂专家委员会(JECFA)以及欧洲理事会及食用香料物质专家委员会(CoE)等权威机构发布允许使用的部分甲硫基醛酮类食用香料化合物见表 1<sup>[1,2]</sup>，其天然存在、香气特征和主要用途见表 2<sup>[3]</sup>。  
烷硫基醛(酮)类化合物的一般合成方法是用氯代醛(酮)与 RNa 反应。Bradsher C K 等人报道<sup>[4]</sup>，合成 1- 烷硫基 -2- 丙酮的通用方法为：0.33mol 金属钠和过量乙醇反应制成乙醇钠溶液，加入等摩尔硫醇，冰水浴冷

表 1 允许用作食用香料的部分甲硫基醛酮类化合物  
Table 1 Several methylthio substituted aldehyde/ketone compounds permitted as flavoring agents

食用香料名称	FEMA No.	JECFA No.	CoE No.
2- 甲硫基乙醛	3206	465	11686
3- 甲硫基丙醛	2747	466	125
2-(甲硫基甲基)-3- 苯基丙烯醛	3717	505	
3- 甲硫基丁醛	3374	467	11687
4- 甲硫基丁醛	3414	468	11542
2-(甲硫基)甲基-2- 丁烯醛	3601	470	11549
5- 甲硫基-2-[(甲硫基)甲基]-2- 戊烯醛	3483		11904
3- 甲硫基己醛	3877	469	
1- 甲硫基 -2- 丙酮	3882	495	
1- 甲硫基 -2- 丁酮	3207	496	11543
4- 甲硫基 -2- 丁酮	3375	497	11688
4- 甲硫基 -4- 甲基-2- 戊酮	3376	500	11551

收稿日期：2005-07-15  
基金项目：北京市教委科技发展计划资助课题(KM200310011038)  
作者简介：郑福平(1969-)，男，副研究员，博士，研究方向为香料化学。

表2 部分甲硫基醛酮类食用香料化合物的天然存在、香气特征和主要用途  
Table 2 Occurrence, aroma characteristics and main use of several methylthio substituted aldehyde/ketone flavoring agents

食用香料名称	天然存在	香气特征	主要用途	用量(mg/kg)
3-甲硫基丙醛	马铃薯、番茄、威士忌、乳酪。	大蒜、洋葱、马铃薯、番茄、蔬菜、肉汤香气	调配马铃薯、番茄、肉、海鲜、奶酪、蔬菜、面包、坚果香精	0.01~1.9
3-甲硫基丁醛	—	具有番茄、甘蓝、蔬菜、青香、鱼香、奶酪香气	调配甘蓝、番茄、马铃薯、鱼肉香精	2
2-(甲硫基)甲基-2-丁烯醛	—	焦香、烹调甘蓝和焙烤洋葱样香气	调配汤、快餐、蔬菜、肉汁香精	0.2~1.0
1-甲硫基-2-丙酮	—	金枪鱼罐头香气和味道	调配咖啡、奶制品、焙烤食品、调味品、软饮料、肉味香精	0.1~500
1-甲硫基-2-丁酮	咖啡	蘑菇气味，带大蒜底香	调配洋葱、大蒜、蘑菇香精	1
4-甲硫基-2-丁酮	—	番茄、奶酪、鱼香、蔬菜香、脂肪香、蘑菇味	调配马铃薯、番茄、菠萝、鱼、蘑菇香精	1~2
4-甲硫基-4-甲基-2-戊酮	—	青香、热带水果、油炸大蒜香气	调配水果、蔬菜、咖啡、调味品、肉味香精	1~2

却，搅拌下在 20min 内滴加 0.36mol α - 氯丙酮。剧烈搅拌下反应 3h，制得 1- 烷硫基 -2- 丙酮。Morey G H 报道<sup>[5]</sup>，该反应所用的溶剂除乙醇外，还可以选用水和低沸点的烷烃，反应可在常温下进行。

本文以自制甲硫醇和氢氧化钠水溶液反应，制得甲硫醇钠水溶液，再与氯丙酮反应，制得了食用香料化合物 1- 甲硫基 -2- 丙酮；按类似的条件制得了 1- 丁硫基 -2- 丙酮。通过元素分析、红外光谱、氢核磁共振、色-质联机等手段，确认了产品的结构。并对产品进行了初步的评香鉴定。

1 材料与方法

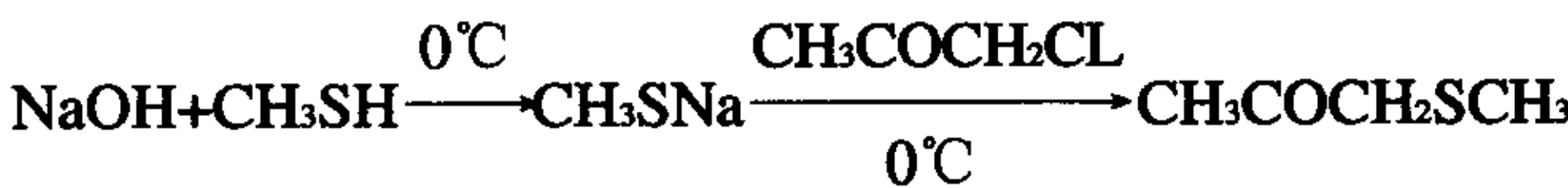
1.1 试剂

α - 氯丙酮购自东京化成工业株式会社，正丁硫醇购自 Merck-Schuchardt 公司(纯度> 98%)，其余试剂均为市售分析纯或化学纯。

1.2 主要仪器

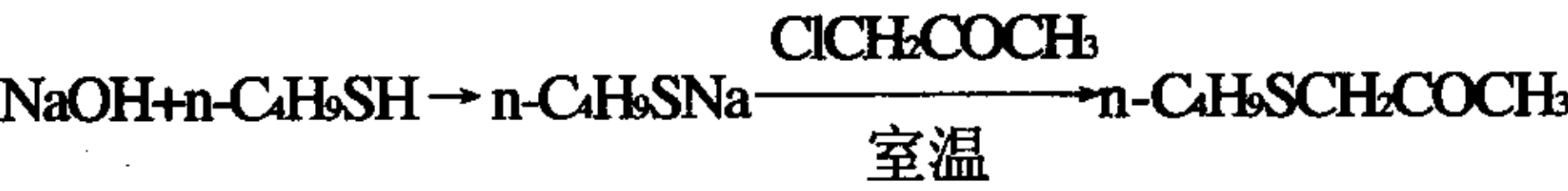
Varian Saturn 2100T 型气 - 质联用仪，Bruker DMX-300 型核磁共振光谱仪，Bruker Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪，Vario EL III 型元素分析仪。

1.3 1- 甲硫基 -2- 丙酮的合成



向装有磁力搅拌器、温度计和气体导入管的 250ml 四口瓶中，加入 24.0g(0.600mol)NaOH 的 150ml 水溶液，冰 - 盐浴冷却到 0℃，按文献[6]方法制备理论产量为 1.6mol 的甲硫醇气体，通入四口瓶中，剧烈搅拌。通完后缓慢滴入 34.8g(0.376mol) α - 氯丙酮。继续搅拌 3h，静置分出油层。水层分别用 20ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取 3 次，将萃取液与油相合并，无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压蒸馏，收集 59.5~60.0℃/2666Pa 的无色油状液体 26.0g，即为产品 1- 甲硫基 -2- 丙酮，产率为 66.4%(按氯丙酮计)。

1.4 1- 正丁硫基 -2- 丙酮的合成



向装有磁力搅拌器、温度计和恒压滴液漏斗的 250ml 四口瓶中，加入 16.0g(0.400mol) NaOH 的 100ml 水溶液，搅拌下滴入 36.1g(0.400mol)正丁硫醇。滴完后缓慢滴入 34.8g(0.376mol)氯丙酮。室温搅拌 3h，静置分出油层。水层分别用 20ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取 3 次，将萃取液与油相合并，无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥。减压蒸馏，收集 94~94.5℃/2666Pa 的无色油状液体 43.1g，即为产品 1- 正丁硫基 -2- 丙酮，产率 78.4%(按氯丙酮计)。

2 结果与讨论

2.1 1- 甲硫基 -2- 丙酮的结构鉴定

元素分析，实测值(理论值)：w(C)=45.67%(46.12%)，w(H)=7.61%(7.74%)，w(S)=30.75%(30.78%)。

IR(KBr 液膜法)，V<sub>max</sub>/cm：2980(s)，2920(s)(V<sub>C-H</sub>)；1704(s，V<sub>C=O</sub>)；1356(s，d<sub>C-H</sub>)；1152(s，V<sub>C-S-C</sub>)，见图 1。

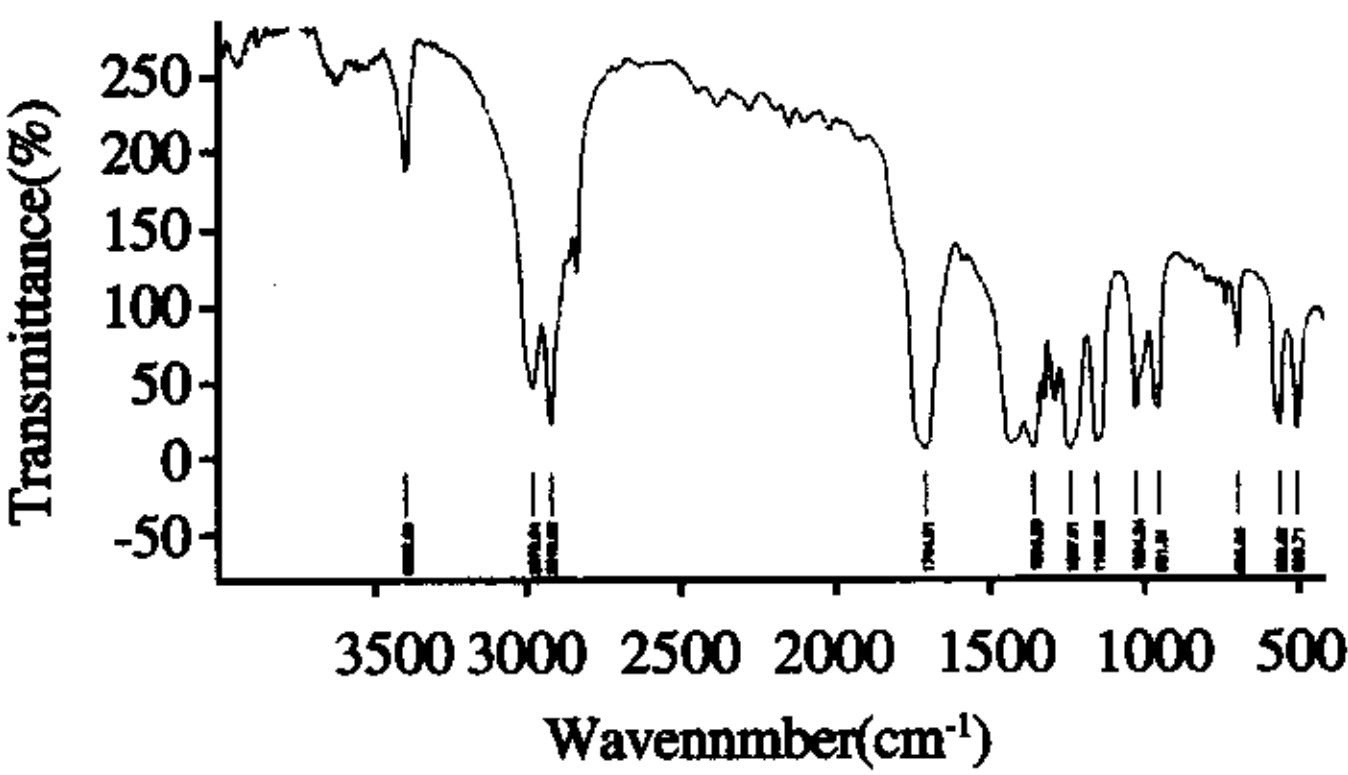


图1 1- 甲硫基 -2- 丙酮的红外光谱图  
Fig.1 IR spectrum of 1-methylthio-2-propanone

<sup>1</sup>H NMR(溶剂 CDCl<sub>3</sub>，内标 TMS，300MHz)，δ：1.882(s，3H，SCH<sub>3</sub>)，2.101(s，3H，CH<sub>3</sub>CO)，3.018(s，2H，CH<sub>2</sub>)，见图 2。



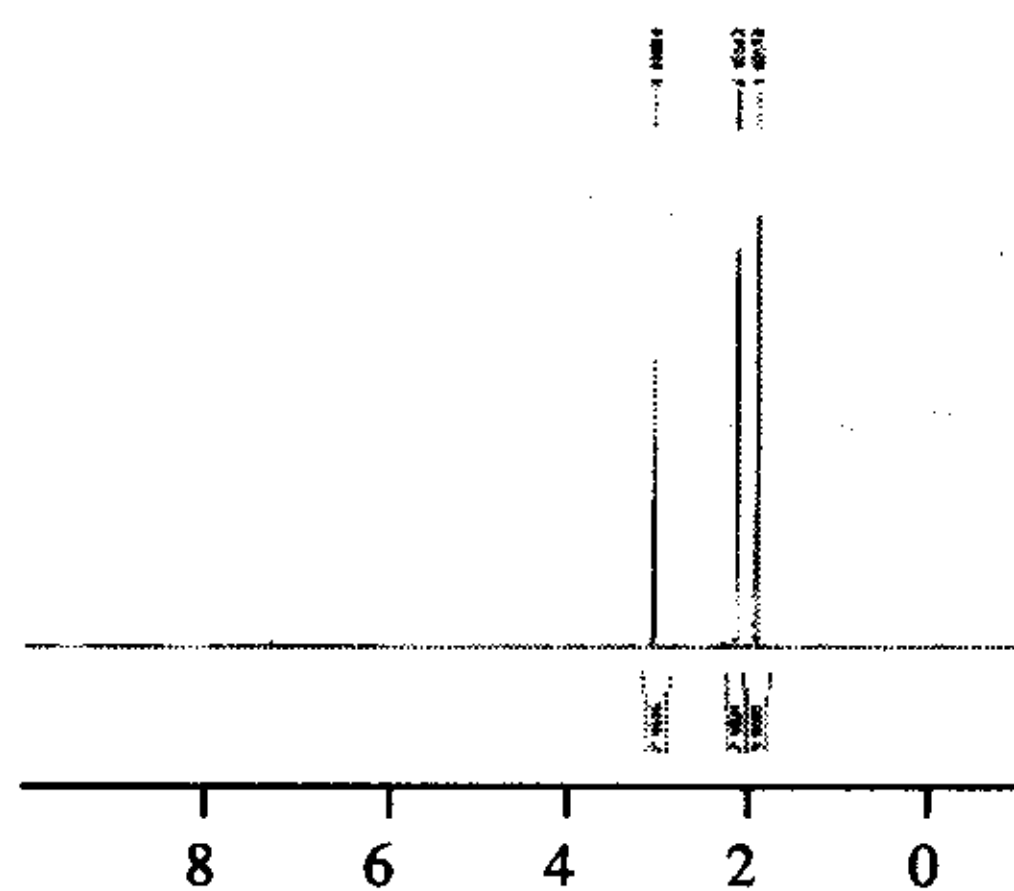


图2 1-甲硫基-2-丙酮的<sup>1</sup>H核磁共振谱

Fig.2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 1-methylthio-2-propanone

GC-MS: Varian Capsil-5 毛细管柱, 30m × 0.3mm × 0.25 μm, 离子阱质谱检测器。1-甲硫基-2-丙酮的质量分数为 99.67%(面积归一化法测定), MS, m/z: 104 (M<sup>+</sup>), 87, 61(100%), 43。其质谱图见图 3。

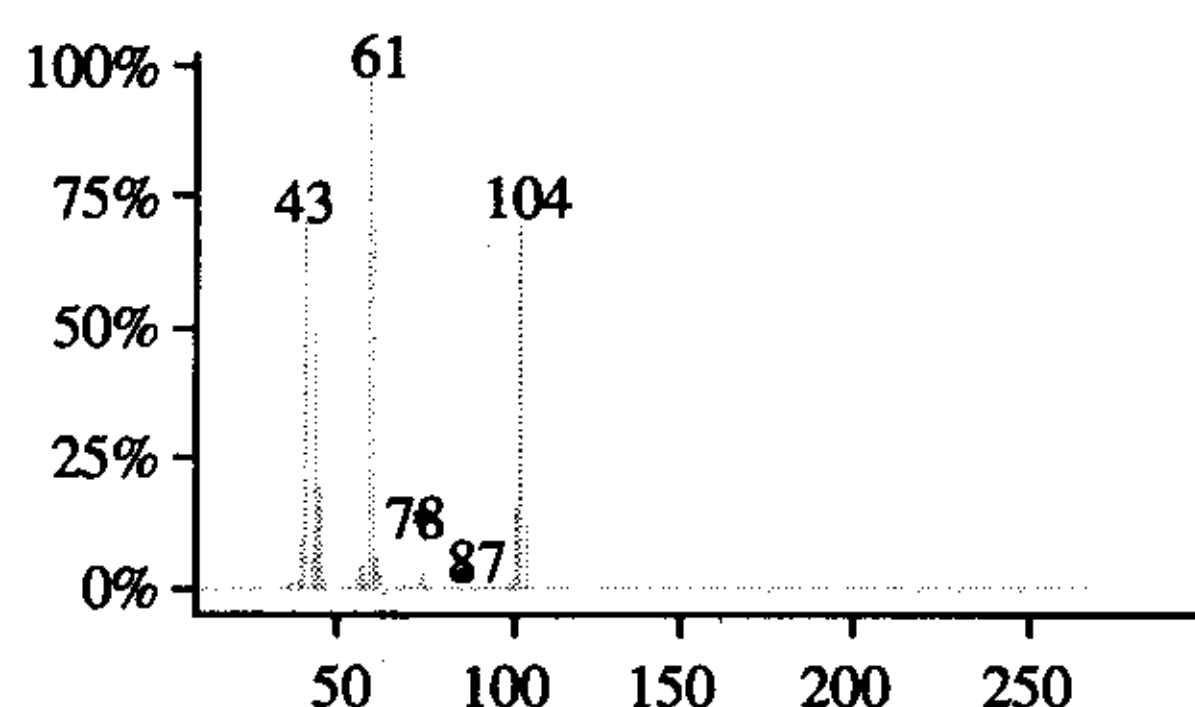


图3 1-甲硫基-2-丙酮的MS图

Fig.3 MS spectrum of 1-methylthio-2-propanone

## 2.2 1-正丁硫基-2-丙酮的结构鉴定

元素分析, 实测值(理论值): w(C)=56.89%(57.49%), w(H)=9.45%(9.65%), w(S)=21.90%(21.92%)。

IR(KBr 液膜法), V/cm<sup>-1</sup>: 2959(s), 2930(s), 2873(m)(V<sub>C-H</sub>); 1707(s, V<sub>C=O</sub>); 1420(m), 1356(s)(d<sub>C-H</sub>); 1149(m, V<sub>C-S-C</sub>), 见图 4。

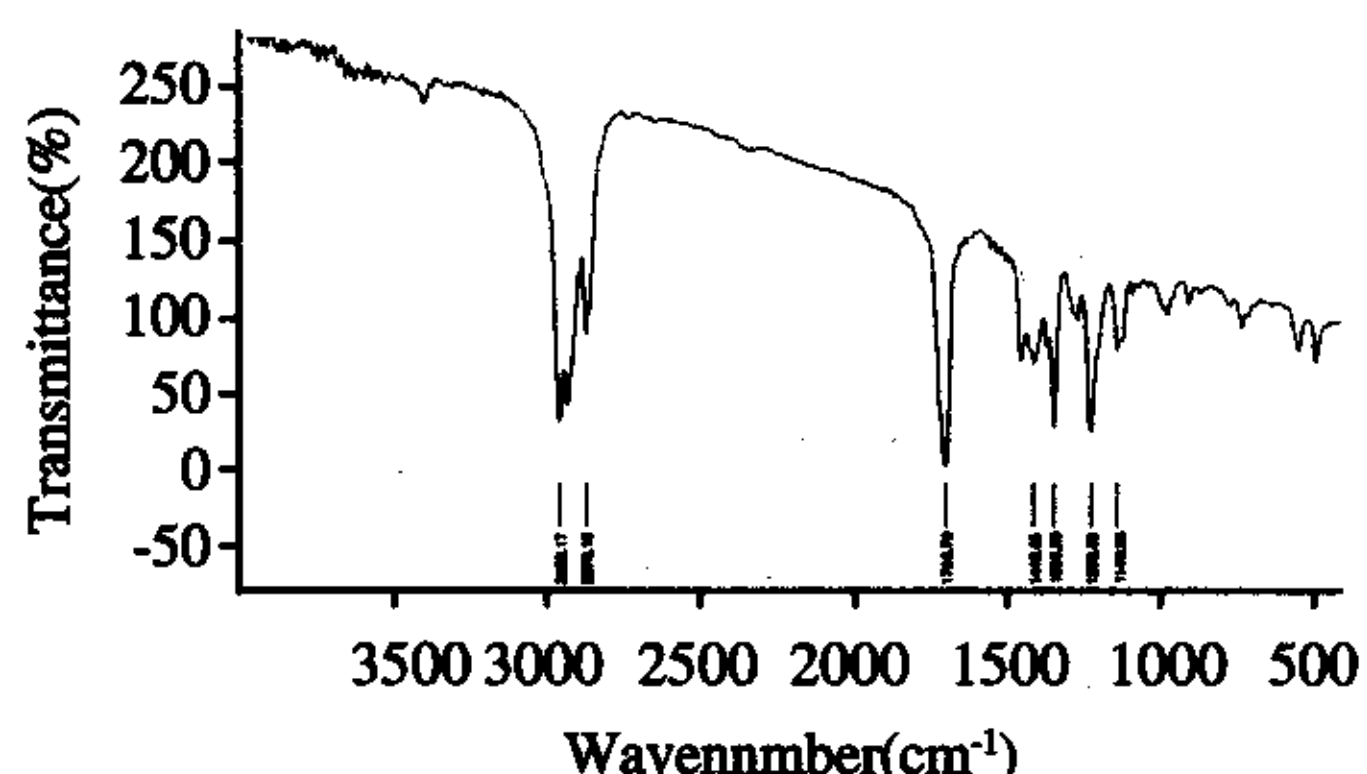


图4 1-正丁硫基-2-丙酮的红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of 1-n-butylthio-2-propanone

<sup>1</sup>H NMR(溶剂 CDCl<sub>3</sub>, 内标 TMS, 300MHz), δ: 0.722~0.770(t, J=7.2Hz, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.169~1.291(m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.338~1.436(m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.124(s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.298~2.346(t, J=7.3Hz, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.057(s, 2H, SCH<sub>2</sub>CO), 见图 5。

GC-MS: Varian Capsil-5 毛细管柱, 30m × 0.3mm

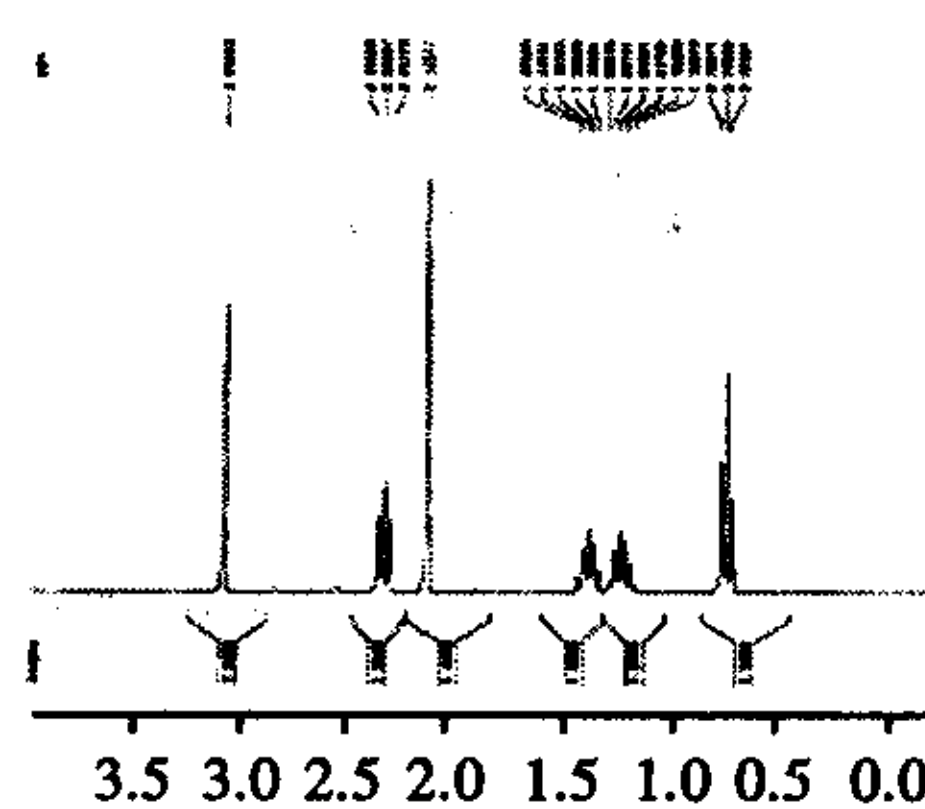


图5 1-正丁硫基-2-丙酮的<sup>1</sup>H核磁共振谱

Fig.5 <sup>1</sup>H NMR spectrum of 1-n-butylthio-2-propanone

× 0.25 μm, 离子阱质谱检测器。1-丁硫基-2-丙酮的质量分数为 99.47%(面积归一化法测定), MS, m/z: 146 (M<sup>+</sup>), 128, 103, 75, 61(100%), 43。其质谱图见图 6。

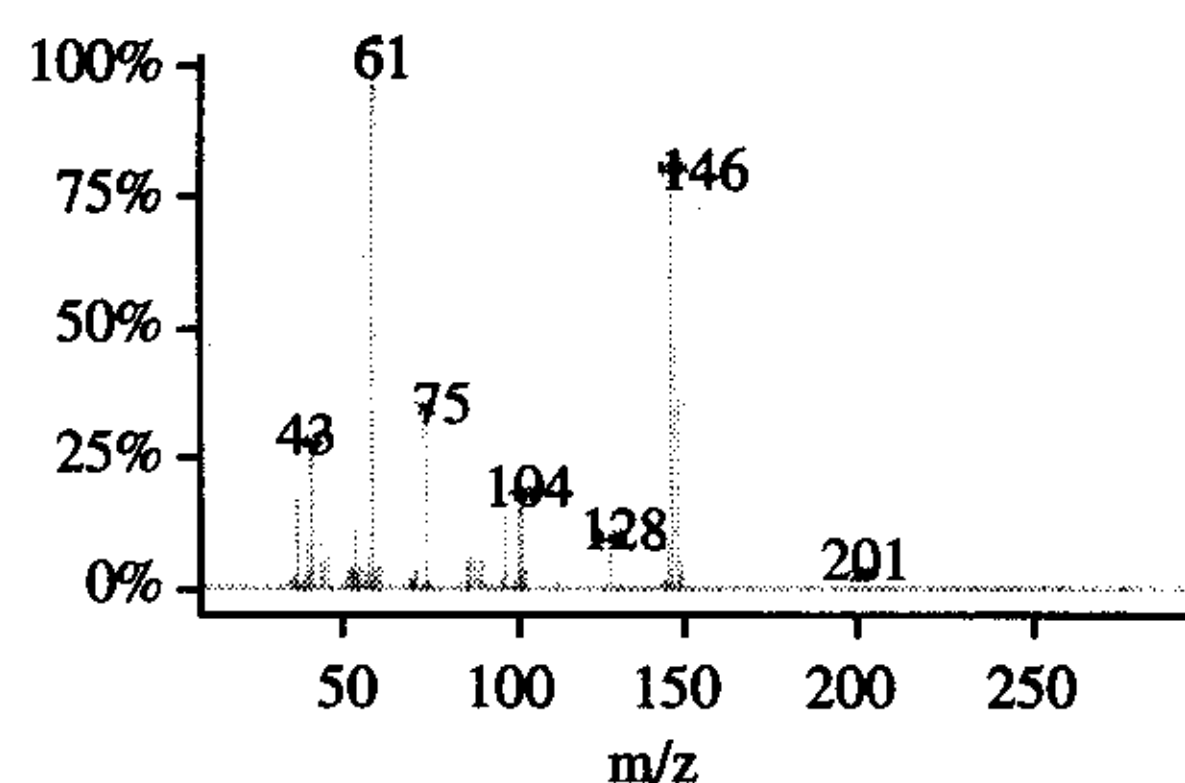


图6 1-正丁硫基-2-丙酮的MS图

Fig.6 MS spectrum of 1-n-butylthio-2-propanone

## 2.3 香气评价

对合成的 1-甲硫基-2-丙酮和 1-正丁硫基-2-丙酮进行了初步的评香鉴定。1-甲硫基-2-丙酮具有金枪鱼罐头的香气, 1-正丁硫基-2-丙酮具有明显正丁硫醇的气味。进一步的香气评价和产品加香实验正在进行之中。

## 2.4 催化剂对反应的影响

硫醇钠与氯丙酮的反应属油-水两相反应, 加入相转移催化剂可有效提高反应速率和产率。可用的相转移催化剂包括: 氯化三辛基甲基铵、氯化四丁基铵、聚乙二醇等。

## 2.5 反应温度和硫醇投料量对产率的影响

反应温度对 1-甲硫基-2-丙酮的产率有较大影响。由于原料甲硫醇沸点只有 5.9℃, 常温下为气体, 容易逸出反应体系而损失, 因此反应需在冰-盐浴冷却下进行, 同时使用过量的甲硫醇。条件实验表明, 控制反应温度~0℃, 甲硫醇理论投料量与氯丙酮的摩尔比为 4.3:1 时效果较佳。

## 3 结论

采用甲硫醇和丁硫醇分别和氢氧化钠、氯丙酮在温和条件下反应, 以较高产率制得了 1-甲硫基-2-丙酮和 1-正丁硫基-2-丙酮两种食用香料化合物。经元素分析、

# 维生素 E 琥珀酸酯精细分离的研究

伍 林, 王 艳, 鲁 亮, 秦晓蓉, 易德莲  
(武汉科技大学应用化学研究所, 湖北 武汉 430081)

**摘 要:** 维生素 E 琥珀酸酯(VES)较维生素 E(VE)的性质稳定, 在医药和化妆品等领域得到了更广泛的应用。以维生素 E 和琥珀酸酐为原料, 丙酮为溶剂, 三乙胺为催化剂反应得到了维生素 E 琥珀酸酯的反应液。将反应液在 3℃ 下冷却静置 10h 左右, 琥珀酸酐沉淀析出, 回收率 82.6%; 0.08MPa 下减压蒸馏出三乙胺和丙酮; 蒸馏余液用正己烷溶解, 溶液很快沉淀分层, 经过滤、洗涤得到 VES, 回收率为 82%, 纯度为 93%。

**关键词:** 维生素 E; 维生素 E 琥珀酸酯; 琥珀酸酐; 三乙胺; 分离

## Study on Fine Separation of Vitamin E Succinate

WU Lin, WANG Yan, LU Liang, QIN Xiao-rong, YI De-lian  
(Applied Chemistry Research Institute, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Compared with vitamin E (VE), vitamin E succinate (VES) is stabler and has a wide use in medical and cosmetics fields. The reaction solution was prepared by vitamin E and succinic anhydride as resource, acetone as solvent, triethylamine as catalyst. The reaction solution was placed at 3℃ for about ten hours and the succinic anhydride can be cemented out from the mixture, the reclaiming can reach 82.6%. Then the distillation cut of triethylamine and acetone were got in the vacuum of 0.08MPa. The residue was dissolved in hexane. The solution precipitated and separated quickly, then it was filtrated and washed; the reclaiming of VES is 82% and purity of the product is 93%.

**Key words:** VE; vitamin E succinate; succinic anhydride; triethylamine; separation

中图分类号: Q566

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)09-0320-03

维生素 E 琥珀酸酯是生育酚与琥珀酸酐发生酯化反应得到的生育酚衍生物。VES 在常温下为白色固体, 熔

收稿日期: 2005-07-08

基金项目: 武汉市科技局攻关项目(20026007172-236)

作者简介: 伍林(1965-), 男, 副教授, 博士后, 从事油脂化工、医药中间体的合成与分离等领域的研究。

红外光谱、氢核磁共振光谱、色 - 质联机鉴定, 确认了产品结构。

合成的 1- 甲硫基 -2- 丙酮可用于调配焙烤食品、佐料、冷冻奶制品、肉汤、肉制品、加工蔬菜、调味品、软糖、汤等产品的香精; 合成的 1- 正丁硫基 -2- 丙酮经过安全评价后, 可望用于上述产品香精的调配。

参考文献:

[1] Newberne P, Doull J, Goodman J I, et al. GRAS flavoring substances 18[J]. Food Technology, 1998, 52 (9): 79-91.

[2] Leffingwell, Associates. JECFA toxicology evaluations of flavor chemicals [DB/OL]. <http://www.leffingwell.com/ilsi.htm>, 2005.

[3] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 496-499.

[4] Bradsher C K, Frances C B, Grantham R J. Synthesis and fungistatic activity of some 5-(1-Methyl-2-thioalkylethylidene)-rhodanines[J]. J Am Chem Soc, 1954, 76: 114-5.

[5] Morey G H. Acetonyl thio ethers[P]. US 2363462, 1944.

[6] 郑福平, 孙宝国, 何坚. 硫代糠酸甲酯合成方法的改进[J]. 化学试剂, 1998, 20(4): 248-249.