

文章编号:1671-1513(2011)03-0013-03

凉味剂薄荷甘油醚的合成研究

马洪亮, 吴奇林, 李锐, 莫东升

(深圳波顿香料有限公司, 广东深圳 518051)

摘要:以薄荷脑为起始原料,先与环氧氯丙烷在无水三氯化铝催化作用下,反应制得1-氯-3-薄荷氧基-2-丙醇,然后经酯化、水解反应获得凉味剂薄荷甘油醚。三步反应总得率为71.3%,产品经色谱分析证明其结构与薄荷甘油醚相符。该合成方法原料价廉易得、反应得率高、适合工业化生产。

关键词:薄荷脑;薄荷甘油醚;凉味剂

中图分类号:TS201.2;TS201.1 **文献标志码:**A

薄荷甘油醚是一种新型感观凉味剂,其本身几乎没有任何味道,但用于皮肤和黏膜上却能起到像薄荷脑样的凉感。因此,它在加入香精配方时不会影响香味效果,并能有效增加凉感。薄荷甘油醚已被国家批准使用在食用香精配方中^[1],可用于配制口香糖、硬糖、果汁以及各种清凉饮料等食品香精中,还可用于牙膏、化妆品以及口腔护理品中,在医学上可以用于喷雾中,比如镇静剂和止痛药等^[2-5]。

从文献报道来看,制备薄荷甘油醚大致有以下路线:路线一^[6],日本高砂香料公司以薄荷脑为原料,先用烯丙基氯进行醚化反应,生成的醚化物再进行双羟基化制得。但该方法对反应条件要求高、反应不易控制。路线二^[7],利用薄荷脑与乙酸环氧丙醇酯经环化、水解反应得到产品,但此方法原料不易获得、成本较高,不利于工业生产。路线三^[8],薄荷脑与苄基缩水甘油醚反应得到中间1-苄氧基-3-L-薄荷氧基-2-丙醇,然后氢解得到产品,但此方法会产生副产物,产品难以提纯,且氢解对设备要求较高,也难以工业化。

鉴于此,我们开发了一条可供参考的合成凉味剂薄荷甘油醚的路线,本方法是以薄荷脑为起始原料,先与环氧氯丙烷在三氯化铝催化作用下反应得到1-氯-3-薄荷氧基-2-丙醇,后经酯化、水解反应获得凉味剂薄荷甘油醚。该合成方法原料价廉易得,反应得率高,适合工业化生产。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

仪器:GC112A型气相色谱仪,上海精密科学仪器有限公司;5975B/6890D型气-质联用仪,美国Agilent公司;NICOLET 380型红外光谱仪,美国热电公司。

试剂:四丁基溴化铵、环氧氯丙烷为市售分析纯试剂;薄荷脑、无水三氯化铝、甲苯、氢氧化钠、硫酸、丙酮为市售化学纯试剂。

1.2 实验原理

凉味剂薄荷甘油醚的合成路线见图1。

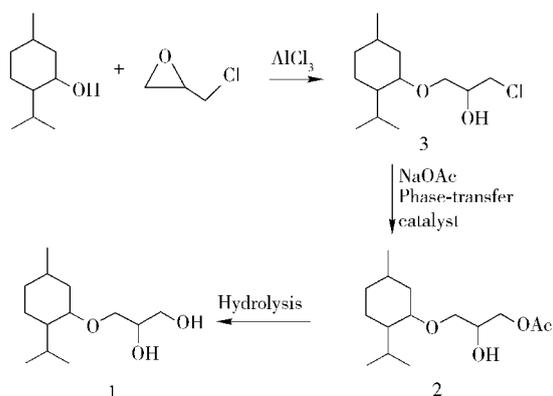


图1 凉味剂薄荷甘油醚的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of Methyl glyceryl ether

1.3 实验方法

1.3.1 1-氯-3-薄荷氧基-2-丙醇(3)的制备

将 12.5 g 薄荷脑(80.0 mmol)和 21 mL 甲苯加入到 100 mL 三口瓶中,在室温下搅拌溶解,然后将 0.7 g 无水氯化铝(5.0 mmol)加入三口瓶中并搅拌溶解. 搅拌加热至 120 °C,向反应物中滴加 5.9 g 环氧氯丙烷(64.0 mmol)和 12 mL 甲苯的混合溶液,滴加时间 3 h. 滴加结束后,在该温度下继续反应 2 h,反应结束,体系降至室温. 将反应物先用清水洗涤,再用 10% 碳酸钠溶液中和,然后回收溶剂甲苯,减压蒸馏得 12.5 g 1-氯-3-薄荷氧基-2-丙醇(3)(含量 98.32%),为无色透明油状液体(98 °C/35 Pa ~ 121 °C/25 Pa),得率为 78.6%(以环氧氯丙烷计算).

1.3.2 1-乙酰氧基-3-薄荷氧基-2-丙醇(2)的制备

在连续通入氮气情况下,向 25 mL 反应瓶中加入 12.5 g 1-氯-3-薄荷氧基-2-丙醇,4.5 g 无水醋酸钠,0.38 g(1.0 mmol)四丁基溴化铵,加热搅拌至 150 ~ 155 °C 下反应 5 h,然后将反应体系降至 50 °C 以下,可得到 1-乙酰氧基-3-薄荷氧基-2-丙醇(2)粗品.

1.3.3 目标产物薄荷甘油醚(1)的制备

在连续通入氮气情况下,将上述反应粗品与 2.4 g 氢氧化钠、10 mL 水、10 mL 甲醇混合,加热至甲醇回流反应 1 h,反应完全后,继续加热回收甲醇,

然后降温至 50 °C 以下,向反应体系中加入 50 mL 水和 10 mL 甲苯,分离有机层,然后用 10% 盐水洗涤两次,并用无水硫酸钠干燥. 干燥后首先回收溶剂甲苯,然后减压蒸馏收集 112 ~ 118 °C/26 Pa 产品薄荷甘油醚(1) 10.5 g,纯度含量 99.45%,得率为 90.8%(以 1-氯-3-薄荷氧基-2-丙醇计算).

1.4 产品分析表征结果

色谱分析条件:进样口温度 250 °C;程序升温,起始温度 100 °C,以速度 4 °C/min 升温至 200 °C;氮气作载气(纯度 ≥ 99.99%),载气流量 0.6 mL/min;进样量 0.3 μL,分流比为 70:1. 采用面积归一法定量.

柱条件:30 m × 25 mm × 0.25 μm 毛细管柱(DB-17).

质谱条件:进样口温度 250 °C,分流进样,分流比 40:1;载气为氮气,恒定流量 1.0 mL/min;柱箱初始温度 50 °C,4 °C/min 程序升温至 90 °C,2 °C/min 程序升温至 160 °C,3 °C/min 程序升温至 220 °C,4 °C/min 程序升温至 270 °C,保留 20 min,共 97.5 min;MS 参数中,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,电子轰击电压 70 eV;扫描范围 33 ~ 450 amu;进样量 0.1 μL.

气相色谱和气质联用分析结果见图 2、图 3. 红外光谱分析结果见图 4.

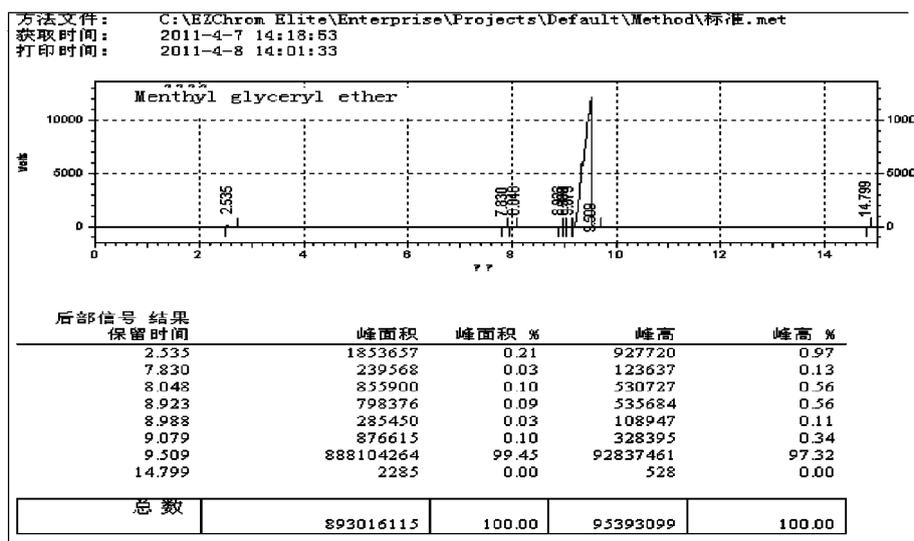


图 2 合成薄荷甘油醚的色谱图及分析数据

Fig. 2 Chromatogram and analyzing data of Methyl glyceryl ether

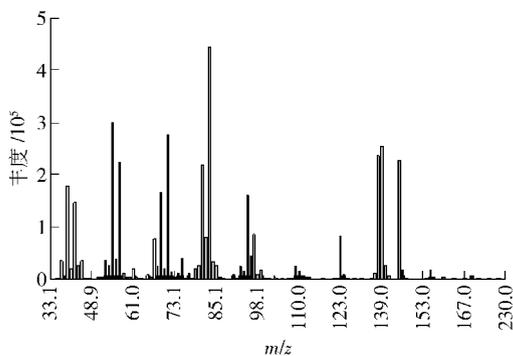


图3 合成薄荷甘油醚的质谱图

Fig. 3 Mass spectrogram of Methyl glyceryl ether

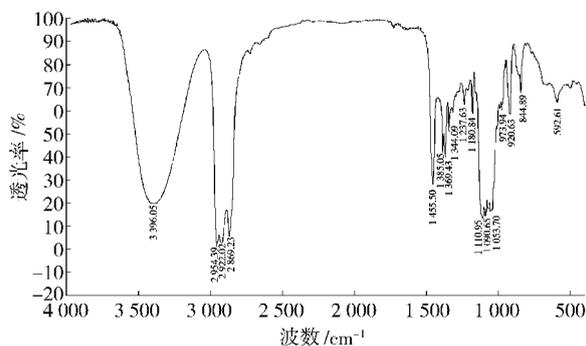


图4 合成薄荷甘油醚的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectrogram of Methyl glyceryl ether

2 结论

以薄荷脑为起始原料,先与环氧氯丙烷在无水三氯化铝催化作用下进行反应,得到3-薄荷氧基-1-氯-2-丙醇。然后再与无水乙酸钠及相转移催化剂作用,合成1-乙酰氧基-3-薄荷氧基-2-丙醇,最后经水

解反应便获得凉味剂薄荷甘油醚。3步反应总收率为71.3%。产品经色质分析证明确为目的产物。该合成路线工艺简单、原料易得、操作简便、收得率高、成本低廉,适合工业生产。产品经测试,质量符合国际通用产品标准,香气符合调香使用要求。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB2760—2007 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [2] Ishida M, Aida T, Matsuda H. Menthyl glyoxylates, their compositions for imparting refreshing feeling and for sensory stimulation, and use of the sensory stimulant compositions; JP, 2005 343 795[P]. 2005-12-15.
- [3] Estanislao R B, Lambino D L, Lim C, et al. Product for administration of active agents to different areas of the skin; US, 2005 0 074 484[P]. 2005-04-07.
- [4] Kiefer J, Harvey J E. Cooling compositions; US, 2007 077 331[P]. 2007-04-05.
- [5] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,2009:67.
- [6] Amano Akira, Moroe Michio, Yoshida Toshio. 3-Levo-Menthoxypropane-1,2-diol; US, 4459 425[P]. 1984-07-10.
- [7] 章平毅,毛海舫,沈蔚,等. 凉味剂3-L-薄荷氧基丙烷-1,2-二醇的合成研究[J]. 化学世界,2008,49(7):415-418.
- [8] Amano A, Tokoro K. (2S)-3-{(1R,2S,5R)-[5-methyl-2-(1-methylethyl)-cyclohexyl]oxy}-1,2-propanediol, Process for producing the same, and compositons containing the same; US, 5608 119[P]. 1997-03-04.

Synthesis of Coolant Agent of Menthol Glyceryl Ether

MA Hong-liang, WU Qi-lin, LI Rui, MO Dong-sheng

(Boton Flavors & Fragrances Co., Ltd., Shenzhen 518051, China)

Abstract: L-Methyl glyceryl ether was synthesized from L-menthol and Epichlorohydrin by three steps. The total yield was 71.3%. The structure of Menthol glyceryl ether obtained was confirmed by GC-MS. This synthetic method had some advantages, such as cheap raw material and high yield, which is suitable for commercial production.

Key words: menthol; menthol glyceryl ether; coolant agent