

# 食品添加剂乙基麦芽酚的合成工艺研究

纪娟<sup>1</sup> 孙建军<sup>1\*</sup> 黄菲<sup>1</sup> 周福祥<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京天利海香精香料有限公司, 北京 101200)

**摘要:** 以  $\alpha$ -呋喃丙醇为原料, 经电解、酸化、氧化、水解 4 步合成乙基麦芽酚。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 分析鉴定合成中间体结构, 其红外吸收数据与文献一致。考察了通电量、电解质、酸化条件、氧化时间、水解时间、水解温度对乙基麦芽酚收率的影响, 得到适宜的反应条件为通电量  $2 \sim 2.5 \text{ F/mol}$ , NaBr 作电解质, 室温下酸化, 乙醇作回流溶剂, 氧化时间 3 h, 水解时间 3~4 h, 水解温度  $100^\circ\text{C}$ 。采用分光光度法测定乙基麦芽酚收率, 最高可达 62.04%。

**关键词:** 乙基麦芽酚;  $\alpha$ -呋喃丙醇; 电化学合成

**中图分类号:** TQ243.19

## 引言

乙基麦芽酚 (2-乙基-3-羟基-4H-吡喃酮-[4]) 是目前国内外广泛使用的优良增香剂和食品添加剂。合成乙基麦芽酚有一重要中间体 2-乙基-6-羟基-2H-吡喃酮-[3] (II), 文献报道中以  $\alpha$ -呋喃丙醇为起始反应物制备中间体 II 的氧化剂有间氯过氧苯甲酸 (m-CPBA)<sup>[1]</sup>、氯气 ( $\text{Cl}_2$ )<sup>[2]</sup>、叔丁基过氧化氢 (TBHP)<sup>[3]</sup>、硅钛-1/双氧水 (TS-1/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>[4]</sup>、N-溴代丁二酰亚胺 (NBS)<sup>[5]</sup>。这些合成方法存在环境污染严重、氧化剂制备条件苛刻、合成收率低、产物分离困难等问题, 不符合可持续发展的科学发展观。Torii<sup>[6]</sup>等人提出的电化学氧化法, 利用电子这一清洁氧化剂制备中间体 II, 最终合成乙基麦芽酚。该方法较之现代工业中采用的氯气氧化法具有环境污染小、反应条件温和、成本低等优点, 符合绿色化学的要求, 有良好的应用前景。

本文采用电解氧化法, 以  $\alpha$ -呋喃丙醇为原料, 经电解、酸化、氧化、水解 4 步反应合成乙基麦芽酚。与文献[6]相比, 此路线污染小, 简单易操作, 电解质可循环使用, 用乙醇替代昂贵试剂原甲酸三乙酯, 合成中所使用的溶剂可回收再利用。整个合成路线减少了中间产物分离和提纯的步骤, 降低了中间产物

的分离损失, 提高了终产物的收率。

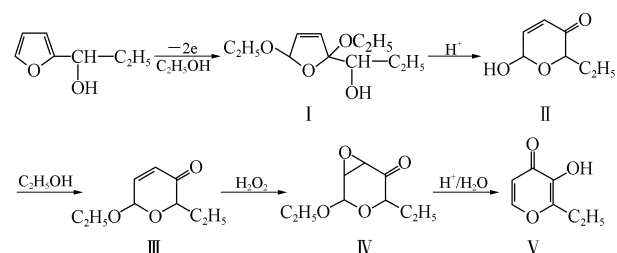
## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\alpha$ -呋喃丙醇, 乙醇, 双氧水 (质量分数 30%), 氯仿, 浓硫酸, 溴化钠, 氯化钙, 氯化钠, 二氧化锰, 氢氧化钠, 碳酸氢钠, 三氯化铁, 四氢呋喃, 均为分析纯, 北京化学试剂公司。

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市英峪予华仪器制造厂; DR5000 型紫外可见分光光度计, 美国 Hach 公司; Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司。

### 1.2 合成路线



### 1.3 合成步骤

#### 1.3.1 1,4-二乙氧基- $\alpha$ -呋喃丙醇 (I) 的合成

50 mL 烧杯中加入 40 mL 乙醇, 3 mL (0.024 mol)  $\alpha$ -呋喃丙醇, 0.7 g 溴化钠, 磁力搅拌, 装入以石墨为阳极、铜为阴极的电极, 通恒定电流 (电压 10 V, 电流密度  $19 \text{ mA/cm}^2$ ), 于冰水浴中电解  $2 \sim 2.5 \text{ h}$ 。电解完毕, 常压下蒸出乙醇, 残余物静置分层, 上层黄色透明物质为中间体 I, 下层溴化钠沉淀用氯仿洗涤回收, 可循环使用。

收稿日期: 2008-12-04

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: Sunjj@mail.buct.edu.cn

### 1.3.2 2-乙基-6-乙氧基-2H-吡喃酮-[3](Ⅲ)的合成

将中间体Ⅰ加入到 10 mL 2% 硫酸溶液中,磁力搅拌,室温下反应 2 h 得到Ⅱ。将 20 mL 乙醇加入到溶液中,水浴温度 75 ℃ 下回流 1 h,得到中间体Ⅲ。而传统的方法是在催化剂作用下,Ⅱ与原甲酸三乙酯反应来制备<sup>[6]</sup>。

### 1.3.3 2-乙基-4,5-环氧-6-乙氧基-4H-吡喃酮-[3](Ⅳ)的合成

将 5% 氢氧化钠滴入上述反应溶液,0 ℃ 冰水浴调节溶液 pH=7~9,再将 5 mL 30% 双氧水和 2 g 碳酸氢钠加入到溶液中,磁力搅拌,0 ℃ 反应 3 h。

氧化结束,得到环氧酮Ⅳ。于碱性(pH=8) 0 ℃ 条件下加入粉状二氧化锰除去未反应完的双氧水,过滤,滤液再于酸性(pH=1)条件下减压蒸出乙醇。而传统的方法是采用氯仿萃取、洗涤的方法,乙醇无法回收使用。

### 1.3.4 2-乙基-3-羟基-4H-吡喃酮-[4](Ⅴ)的合成

250 mL 三口烧瓶中加入中间体Ⅳ和 50 mL 2 mol/L 硫酸溶液,磁力搅拌,水浴温度 100 ℃ 回流 3~4 h,得到含有乙基麦芽酚的溶液。

## 1.4 分析方法

傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)对原料  $\alpha$ -呋喃丙醇和中间体Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ进行分析鉴定和结构表征,KBr 压片法测定。

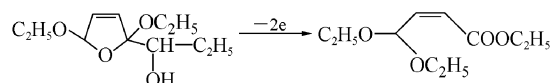
紫外分光光度法<sup>[7]</sup>对乙基麦芽酚进行定量分析。在 522 nm 处采用内插法测定乙基麦芽酚的质量浓度,乙基麦芽酚在 0.08~2 mg/mL 浓度范围内有良好的线性关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解过程对乙基麦芽酚收率的影响

#### 2.1.1 通电量

$\alpha$ -呋喃丙醇的阳极氧化是失去 2 个电子的氧化反应,理论电量为 2 F/mol。图 1 为通电量在 1.6~4 F/mol 时对乙基麦芽酚收率的影响。由图 1 可知,通电量小于 2 F/mol 时,实际电量未达到  $\alpha$ -呋喃丙醇阳极氧化的理论电量, $\alpha$ -呋喃丙醇电解氧化不完全,产物收率较低。当通电量超过 2.5 F/mol 再增大时,实际电量增大使电解生成的中间体Ⅱ在阳极再失去 2 个电子继续被氧化<sup>[8]</sup>,反应如下:



目标产物收率明显降低。因此,适宜的通电量为 2~2.5 F/mol。

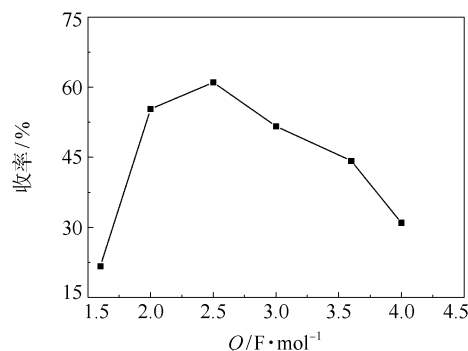


图 1 通电量对乙基麦芽酚收率的影响

Fig. 1 Effect of quantity of electricity on yield of ethylmaltol

#### 2.1.2 电解质

表 1 为电解质对乙基麦芽酚收率的影响,在相同通电量、酸化、氧化和水解条件下,分别以溴化钠、氯化钙、浓硫酸为电解质进行电解反应。以溴化钠作电解质收率最高,达 61.02%,而用氯化钙和浓硫酸作电解质时收率分别为 9.42% 和 14.44%。用溴化钠作电解质易于与电解产物分离,可循环使用且收率高,因此,本文选择溴化钠作为电解质。

表 1 电解质对乙基麦芽酚收率的影响

Table 1 Effect of different electrolytes on yield of ethylmaltol

实验号	电解质	收率/%
1	NaBr	61.02
2	CaCl <sub>2</sub>	9.42
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.44

### 2.2 酸化过程对乙基麦芽酚收率的影响

表 2 为酸化条件对乙基麦芽酚收率的影响。在酸化过程中,电解中间体Ⅰ在酸性条件下氧化重排得到中间体Ⅱ,再与乙醇发生醚化反应得到中间体Ⅲ。若在酸化初期加入乙醇,中间体Ⅰ和乙醇在酸性条件下发生副反应<sup>[9]</sup>,使目标产物的收率降低,因此酸化初期乙醇的存在不利于反应的进行。氧化重排后再加入乙醇回流使目标产物的收率显著提高,可达 62.04%。氧化重排过程在无溶剂和四氢呋喃(THF)条件下都有较高收率,但是 THF 价格昂贵、难以回收再利用、环境污染大。因此,氧化重排反应在无溶剂、室温条件下进行,用乙醇替代传统的原甲酸三乙酯作回流溶剂,回流温度 75 ℃,回流 1 h。酸化过程的污染减少,未使用催化剂,成本降低,反应条件温和。

表 2 酸化条件对乙基麦芽酚收率的影响

Table 2 Effect of acid hydrolysis on yield of ethylmaltol

实验号	溶剂	收率/%
1	无	62.04
2	乙醇	26.10
3	四氢呋喃	60.76

## 2.3 氧化过程对乙基麦芽酚收率的影响

### 2.3.1 双氧水去除方法

氧化结束后,可以采用萃取和加入二氧化锰的方法去除未反应完的双氧水,表 3 为两种方法对乙基麦芽酚收率的影响。用萃取的方法,乙醇溶剂不能回收利用,但是收率高;加入二氧化锰,乙醇溶剂可以回收再利用,且二氧化锰可重复使用,但是收率较萃取法低,反应条件难以控制。为了得到较高的收率,本文采用萃取法去除双氧水。

表 3 双氧水去除方法对乙基麦芽酚收率的影响

Table 3 Effect of elimination of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on yield of ethylmaltol

实验号	$\text{H}_2\text{O}_2$ 去除方法	收率/%
1	萃取	55.72
2	二氧化锰	48.92

### 2.3.2 氧化时间

氧化时间对乙基麦芽酚收率的影响见图 2。氧化时间低于 3 h,氧化反应不完全,乙基麦芽酚收率低;氧化时间超过 3 h 后,生成的中间体Ⅳ被氧化,乙基麦芽酚的收率随时间增加而降低。从实验结果得到最佳氧化时间为 3 h。

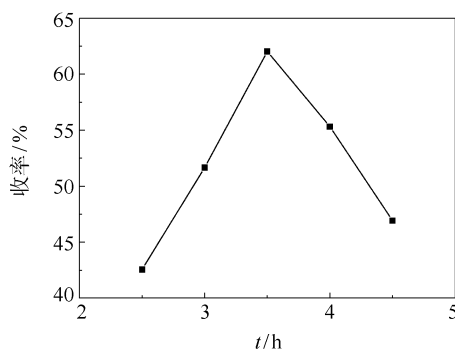


图 2 氧化时间对乙基麦芽酚收率的影响

Fig. 2 Effect of oxidation time on yield of ethylmaltol

## 2.4 水解过程对乙基麦芽酚收率的影响

### 2.4.1 水解时间

图 3 为水解时间对乙基麦芽酚收率的影响。在相同电解、酸化、氧化条件下考察水解时间对乙基麦

芽酚收率的影响,从图 3 可知,水解时间增加,水解反应充分进行,当水解时间超过 3 h 后,时间增加对收率增大没有显著影响,水解反应达到终点。因此,本实验中适宜的水解时间为 3~4 h。

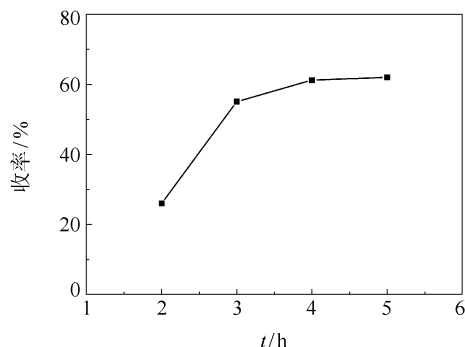


图 3 水解时间对乙基麦芽酚收率的影响

Fig. 3 Effect of hydrolysis time on yield of ethylmaltol

### 2.4.2 水解温度

图 4 为水解温度对乙基麦芽酚收率的影响。在相同电解、酸化、氧化条件下考察水解温度对乙基麦芽酚收率的影响,从图 4 可知,温度太低水解反应不易发生;温度升高,水解反应充分进行,乙基麦芽酚收率增加;温度为 100℃ 时,乙基麦芽酚收率最高。

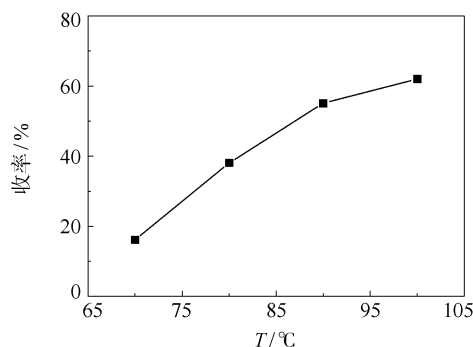


图 4 水解温度对乙基麦芽酚收率的影响

Fig. 4 Effect of hydrolysis temperature on yield of ethylmaltol

## 2.5 中间体红外表征

图 5 为  $\alpha$ -呋喃丙醇和中间体Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ的 FT-IR 谱图。曲线Ⅱ中  $\nu_{\text{OH}}$  为  $3493\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  为  $1631\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  为  $1009, 1120\text{ cm}^{-1}$ 。曲线Ⅲ中  $\nu_{\text{OH}}$  为  $3408\text{ cm}^{-1}$ , 从中间体Ⅰ到Ⅱ, 环扩大, 环张力减小, 羟基取代基的振动频率向低波数位移。  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  为  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  为  $1693\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  为  $1031\text{ cm}^{-1}$ 。曲线Ⅳ中  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  为  $1632\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  为  $1696\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  为  $1052\text{ cm}^{-1}$ 。曲线Ⅳ中, 中间体Ⅲ到Ⅳ六元环上双键打开引入—O—吸电子基团, 电子

云密度发生变化,  $\nu_{\text{C=O}}$  伸缩振动频率向高波数位移为  $1727\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}$  为  $1072\text{ cm}^{-1}$ 。原料与中间体的特征吸收峰均与文献[6]中的 FT-IR 数据相符。

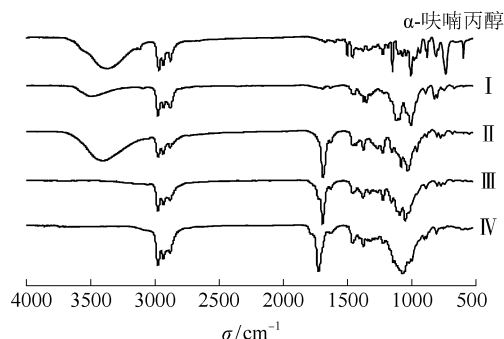


图5  $\alpha$ -呋喃丙醇和中间体 I、II、III、IV FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of 1-(2-furyl)-propanol and intermediates I, II, III, and IV

### 3 结论

以  $\alpha$ -呋喃丙醇为原料, 经电解、酸化、氧化、水解 4 步反应合成乙基麦芽酚的适宜条件为通电量  $2 \sim 2.5\text{ F/mol}$ , NaBr 作电解质, 室温下酸化, 乙醇作回流溶剂, 氧化时间 3 h, 水解时间  $3 \sim 4\text{ h}$ , 水解温度  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。乙基麦芽酚的收率最高可达  $62.04\%$ 。

#### 参考文献:

- [1] Laliberté R, Médawar G, Lefebvre Y. Oxidation of furans. 2. Synthesis and biological properties of 6-hydroxy-2H-pyran-3 (6H)-ones and derivatives [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 1973, 16(10): 1084–1089.
- [2] Weeks P D, Brennan T M, Brannegan D P, et al. Conversion of secondary furfuryl alcohols and isomaltol into maltol and related  $\gamma$ -pyrones [J]. Journal of Organic Chemistry, 1980, 45(5): 1109–1113.
- [3] Kusakabe M, Sato F. A new and practical synthesis of four possible stereoisomers of 3-(2-furyl)-3-hydroxy-2-methylpropionate [J]. Journal of Organic Chemistry, 1989, 54(14): 3486–3487.
- [4] Wahlen J, Moens B, De Vos D E, et al. Titanium silicalite 1 (TS-1) catalyzed oxidative transformations of furan derivatives with hydrogen peroxide [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004, 346(23): 333–338.
- [5] Guo H B, O'Doherty G A. De novo asymmetric synthesis of daumone via a palladium-catalyzed glycosylation [J]. Organic Letters, 2005, 7(18): 3921–3924.
- [6] Torii S, Tanaka H, Anoda T, et al. A convenient preparation of maltol, ethylmaltol, and pyromeconic acid from 2-alkyl-6-methoxy-2H-pyran-3 (6H)-ones [J]. Chemistry Letters, 1976, 5(5): 495–498.
- [7] 彭少华, 马文华, 狄俊伟. 分光光度法、高效液相色谱法和伏安法测定麦芽酚和乙基麦芽酚 [J]. 光谱实验室, 2005, 22(4): 680–682.
- [8] Peng S H, Ma W H, Di J W. Determination of maltol and ethyl maltol by spectrophotometry, HPLC and voltammetry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2005, 22(4): 680–682. (in Chinese)
- [9] Tanaka H, Kobayasi Y, Torii S. A convenient preparation of methyl (E)- and (Z)-4,4-dimethoxy-2-butenates by electrolyses of furfuryl alcohol, furfural, and 2-furoic acid [J]. Journal of Organic Chemistry, 1976, 41(21): 3482–3484.
- [10] Weeks P D, Allingham R P. Preparation of gamma-pyrone intermediates: US, 4451661 [P]. 1984-05-29.

## Synthesis of the food additive ethylmaltol

JI Juan<sup>1</sup> SUN JianJun<sup>1</sup> HUANG Fei<sup>1</sup> ZHOU FuXiang<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Beijing Tianlihai Flavor & Fragrance Co., Ltd., Beijing 101200, China)

**Abstract:** Ethylmaltol has been prepared from 1-(2-furyl)-propanol by successive electrolysis, acid hydrolysis, oxidation and hydrolysis. The chemical structures of the intermediates were characterized by FT-IR spectra, and their infrared absorption data were in accord with the literature. The optimum conditions were found to be: quantity of electricity of  $2 \sim 2.5\text{ F/mol}$ , NaBr as electrolyte, acid hydrolysis carried out at room temperature, ethanol as reflux solvent, oxidation time of 3 h, hydrolysis time of  $3 \sim 4\text{ h}$ , and hydrolysis temperature of  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The yield of ethylmaltol, determined by ultraviolet spectrophotometry, was  $62.04\%$ .

**Key words:** ethylmaltol; 1-(2-furyl)-propanol; electrochemical synthesis