

亚硫酸氢钠还原法 合成二甲基硫醚的研究

方云 夏咏梅 马文 刘桔香

(化学与化学工程系)

摘要 以二甲亚砷为原料,亚硫酸氢钠为还原剂合成食用香料二甲基硫醚。产物的红外光谱、 ^1H -核磁共振谱和折光率表明该产物具有预计结构和较高纯度,评香结果表明该产物香气纯正。讨论了以亚硫酸氢钠为还原剂的可能的反应机理。实验结果表明这是一条合成食用香料二甲基硫醚的经济可行的路线。

关键词 二甲基硫醚;亚硫酸氢钠;合成

硫醚的合成主要分为还原法和烃基化法,关于烃基化法将另文报道,本文主要讨论还原法。三苯基磷、硼氢化钠、三氯硅烷、二氯化钛、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 P_4S_{10} 等均可作为还原剂使亚砷还原成硫醚,但每还原1分子亚砷就必须消耗1分子价格昂贵的还原剂。本实验拟用廉价的还原剂亚硫酸氢钠还原二甲亚砷,制备国内尚未生产的食用单体香料二甲基硫醚,为工业开发提供一条经济可行的合成途径。

1 实验部分

1.1 二甲基硫醚的合成

本实验采用均匀设计^[1],考察了投料比、时间、温度诸因素对产品得率的影响,按均匀设计表 $U_{10}(10^{10})$ 安排实验。现根据实验筛选出的适宜条件报道如下。

称取166.4g(1.6mol)亚硫酸氢钠配制成饱和溶液,加入装有回流、滴液、测温装置和机械搅拌的反应器中。开动搅拌,冰盐浴使反应器温度维持 $\leq 0^\circ\text{C}$,慢慢滴加经预处理的二甲亚砷15.6g(0.2mol)。滴加完毕,改蒸馏装置,水浴升温 50°C 蒸出产物,收集 $36\text{—}38^\circ\text{C}$ 馏分。

将收集到的粗品用等量 $\text{pH}=11\text{—}12$ 的氢氧化钠溶液洗涤,再用等量饱和食盐水洗涤,得到无色透明液体产物9.6g(得率77.4%)。洗涤后的产物用固体氢氧化钠和氯化钙干燥,供分析鉴定使用。

收稿日期:1991-03-02

1.2 红外(IR)和核磁共振(¹H-NMR)测定

红外光谱仪为 Shimadzu IR-440, 氯化钠盐片, 红外光谱图见图 1. 核磁共振仪为 FX-90Q, 测定条件: 内标 TMS, 溶剂氘代氯仿, ¹H-NMR 图谱见图 2.

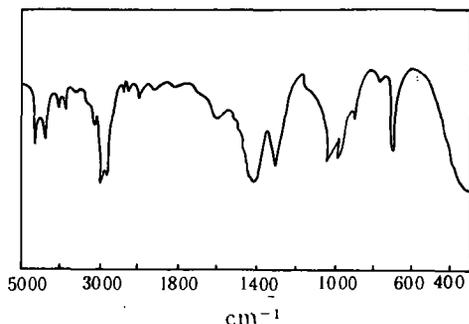


图1 二甲基硫醚的红外光谱

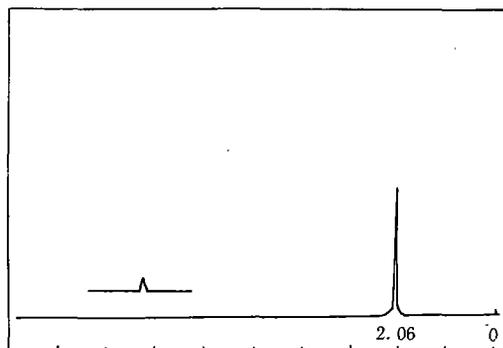


图2 二甲基硫醚的¹H-NMR 图谱

2 结果与讨论

2.1 二甲基硫醚的表征

二甲基硫醚 CH_3SCH_3 , bp. 37.0—37.5°C (文献值 37.3—37.5°C^[2]); 折光率 $n_D^{20} = 1.4355$ (文献值 $n_D^{20} = 1.4355$ ^[3]); 红外光谱图与 Sadtler 标准图谱一致; 核磁共振图谱与 Sadtler 标准图谱一致, 在 $\delta = 2.06\text{ppm}$ 处出一单峰, 无其它杂质峰。以上分析结果表明, 由亚硫酸氢钠还原二甲亚砷制得的二甲基硫醚结构正确, 由于原料和产物沸点相差很大, 且副反应少, 产物经适当处理便可达到很高的纯度。

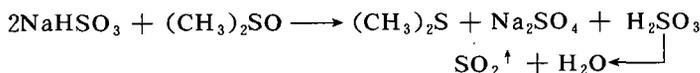
2.2 香气评价

纯品二甲基硫醚具有强烈的萝卜、大蒜似不愉快气息。配制成 5% (W/W) 左右 1,2-丙二醇溶液后再稀释成 1—5ppm 水溶液, 具有苔条、熟荸荠样温和淡雅香气, 似蔬菜、青叶般愉快青香香气。

二甲基硫醚的食用安全性可参见 FDA 121.1164 及 FEMA No. 2746.

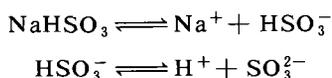
2.3 反应机理初探

经检测, 反应产物中有大量 SO_2 气体产生, 据此可以写出如下反应式:

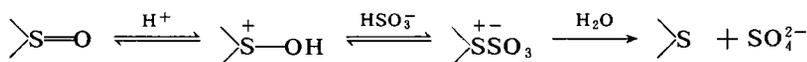


实验表明, 当 $\text{NaHSO}_3/(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 投料比低于 2 : 1 时, 二甲基硫醚的收率大大降低。反应产生的硫酸盐与消耗的二甲亚砷等摩尔, 这一点也得到实验证明。

上述反应涉及到 HSO_3^- 对硫的亲核进攻, 由于在亚硫酸氢钠的水溶液中存在下述平衡:



二级电离产生的少量氢离子将对二甲亚砷的还原反应具有催化作用。可能的作用机理为:



与游离的二甲亚砷 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{>S}^+ \text{---} \text{O}^- \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$ 相比, 质子化的二甲亚砷中硫原子将成为更加亲电的正电中心, 硫上的基团 OH 比 O 更易离去, 因而有利于 HSO_3^- 离子对硫的亲核进攻, 从而最终导致二甲亚砷被还原成二甲基硫醚。从上述可能的作用机理看, 亚硫酸更易于将亚砷还原成硫醚, 有实验证实了这一点推断。

参 考 文 献

- 1 方开泰. 应用数学学报, 1980; 3(4): 363
- 2 济南市轻工研究所编译. 合成食用香料手册. 北京: 轻工业出版社, 1985: 661
- 3 Robert C Weast. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ohio: CRC Press, Inc, 1977: C-505

A Study of Synthesis of Methyl-Sulfide by Sodium Bisulfite Reduction

Fang Yun Xia Yongmei Ma Wen Liu Juxiang

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract The edible perfume material methyl-sulfide is prepared from methyl-sulfoxide in the presence of a reducing agent sodium bisulfite. The product is identified by IR spectra, $^1\text{H-NMR}$ and n_D , which shows the product possesses prospective structure and high purity. Odor-evaluating proves that it has pure odor. This paper also discusses the possible reaction mechanism by using sodium sulfite as reducing agent. The experimental result makes it clear that it is an economical, convenient route to synthesis methyl-sulfide.

key words Methyl-sulfide; Sodium bisulfite; Synthesis