

# 食用香料 1-辛烯-3-醇的合成

王建新 朱同胜

(无锡轻工大学食品学院, 无锡 214036)

**摘要** 通过卤代戊烷的格氏试剂与丙烯醛加成制取松茸蘑菇中的主要香气成分 1-辛烯-3-醇(松茸醇), 讨论了反应条件如温度、反应时间、镁质量等对此反应的影响。

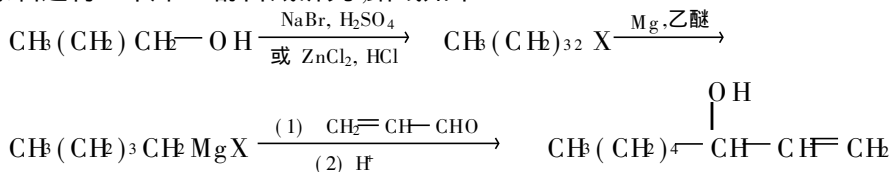
**关键词** 1-辛烯-3-醇; 松茸蘑菇; 合成

**中图分类号** O623.412

## 0 前言

1-辛烯-3-醇俗称松茸醇、蘑菇醇, 因发现存在于日本松茸 (*Armiuaria matsutabe*, 一种日本森林中赤松上寄生的蘑菇) 而得名, 是松茸蘑菇 (日本极受欢迎的传统食品) 香气的两大主要香气成分之一<sup>[1]</sup>。1-辛烯-3-醇也存在于薄荷精油、薰衣草精油、谷类的风味物质中。1-辛烯-3-醇带有强烈、别致的青香, 有米糠油臭样气息, 甜的药草样的味道。其安全使用性为 FDA121.1164 和 FEMA2805, 所以在饮料、糖果、冰制食品、烘烤食品、调味品及烟用香精中均有使用<sup>[2]</sup>。

1-辛烯-3-醇的合成方法有已酰氯在三氯化铝催化下与乙烯的加成然后加氢还原制备<sup>[3]</sup>、溴乙烯与己醛的格氏反应和戊基溴与丙烯醛的格氏反应<sup>[4]</sup>等几种。作者以戊基卤代烷与丙烯醛为原料进行 1-辛烯-3-醇合成研究, 路线如下:



## 1 卤代烷的合成

### 1.1 1-溴戊烷的合成

在装有电动搅拌、回流冷凝管的三口烧瓶中以摩尔比 1:0.8:9 加入溴化钠、正戊醇和水, 搅拌溶解后用滴液漏斗滴加 0.75 mol 98% 硫酸, 加热至回流后继续滴完其余 0.75 mol 98% 硫酸, 再回流搅拌 2 h, 冷却后将水层分离, 分别用 2 倍量水、等体积浓冷硫酸、5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液洗涤, 再用水洗至中性, 无水氯化钙干燥后, 蒸馏收集 128~130℃ 馏份, 得率 42%,  $n_D^{23}$  1.

收稿日期: 1997-05-28

第一作者: 王建新, 男, 1949 年 10 月生, 工学硕士, 副教授

443 0(文献值:  $n_D^{20} = 1.444\ 7$ ,  $b. p = 129.4^{\circ}\text{C}$ ).

### 1.2 2,1-氯戊烷的合成

在装有回流冷凝管的三颈烧瓶中加入 1 mol 无水氯化锌,用滴液漏斗逐滴滴入等摩尔的 36% 的盐酸,烧瓶用冷水浴冷却,待冷至室温后加入正戊醇 0.5 mol,在回流冷凝管上接一套蒸馏装置并附一尾气吸收装置后,缓慢加热油浴至沸腾,收集 105~ 110℃ 的馏出物,馏出物依次用冷水、浓硫酸、10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液洗涤,再用水洗至中性,无水氯化钙干燥,蒸馏收集 107~ 109℃ 馏分,得率 53%,  $n_D^{30} = 1.410\ 5$ (文献值:  $b. p = 108.4^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.412\ 7$ )

## 2 1-辛烯-3-醇的合成

在装有高效回流装置、电动搅拌及滴液漏斗的三颈烧瓶中装入 7.9 g(0.33 mol) 镁屑及 50 ml 无水乙醚,再将 45.3 g(0.3 mol) 1-溴戊烷及 75 ml 无水乙醚的混合液加入滴液漏斗,先加入 3~ 5 ml 混合液,在反应开始加流后,逐滴加入其余混合物,保持细微的回流,继续搅拌 15 min. 将烧瓶放入水浴维持 0℃,在搅拌下滴加新蒸过的丙烯醛 22.8 g(0.4 mol) 与 100 ml 无水乙醚的混合物,继续反应 0.5 h 后加入 400 ml 饱和氯化水溶液搅拌水解,有时可加入适量 30% 的硫酸水溶液溶解生成的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀,静置分层,分出乙醚层,用无水氯化钙干燥后回收乙醚,残余物经韦氏分馏柱减压蒸馏,收集 800 Pa 下馏程 60~ 61℃ 的馏出物得 21 g,产率 53%.  $n_D^{30} = 1.434\ 6$ (文献值: 68~ 71℃ /12 mm Hg,  $n_D^{20} = 1.436\ 1$ ),红外光谱(KBr):  $3\ 375\ \text{cm}^{-1}$  (—OH 伸展振动);  $2\ 945, 2\ 875\ \text{cm}^{-1}$  (—CH— 伸展振动);  $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$  (—C= C— 的伸展振动);  $1\ 470\ \text{cm}^{-1}$  (—CH— 的泛频峰);  $995, 920\ \text{cm}^{-1}$  (—C= CH 的非平面摇摆振动);该图谱与标准图谱一致.

## 3 结果与讨论

1-辛烯-3-醇合成的关键反应是格氏试剂的制取及格氏试剂与丙烯醛的加成反应.除了需严格的干燥条件外,格氏试剂的制备得率还与镁的质量、卤素的种类、制取时的温度等因素有关.

### 3.1 镁的质量影响

镁屑中镁的含量对制备格氏试剂的得率影响极大,以 1-溴戊烷为例,各种镁屑对制备格氏试剂的得率的影响对比见表 1.

表 1 镁屑对格式试剂得率的影响 %

| 镁规格    | 镁带 (河南铜制品厂出产) | 镁带 (洛阳铜制品厂出产) | 镁屑 (长治有色金属公司) | 镁带 (英国, The British Drug Houses LTD) |
|--------|---------------|---------------|---------------|--------------------------------------|
| 含镁百分率  | 98.42         | 99.11         | 96.87         | 99.50                                |
| 格氏试剂得率 | 61            | 74            | 21            | 87                                   |

说明: 含镁百分率以原子吸收分光光度法测定

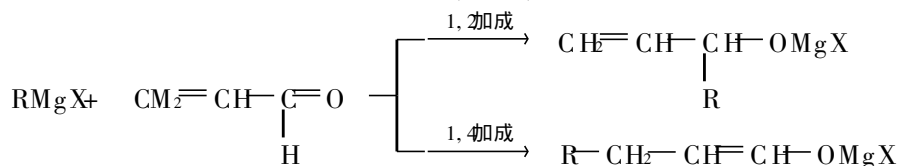
镁的纯度越高,越有利于生成格氏试剂,起破坏作用的是其它杂质元素

### 3.2 卤素的影响

除了 1-氯戊烷在生成格氏试剂时需加入少许碘粒催化外,1-氯戊烷与 1-溴戊烷对格氏试剂生成时的得率差别不大,以乙醚为溶剂时两者的得率分别为 66% 和 74% (洛阳铜制品厂镁带).

但以四氢呋喃为溶液的话, 两者格氏试剂的收率均有下降, 1-氯戊烷的影响更大, 此时两者格氏试剂的得率分别为 21% 和 54%。

格氏试剂与丙烯醛加成反应有 2 种形式即 1, 2 和 1, 4 加成



1, 2 加成的产物为 1-辛烯-3-醇, 1, 4 加成产物是辛醛。实验表明反应温度较低, 滴加速度较慢以及丙烯醛在乙醚中的稀释度稍大都有利于 1, 4 加成反应的进行。以 1-溴戊烷的格氏试剂与丙烯醛反应为例各因素的影响见图 1, 图 2。

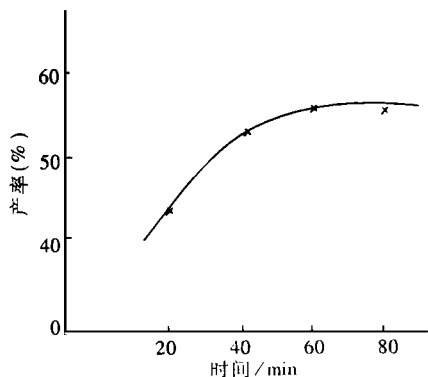


图 1 温度对产率的影响

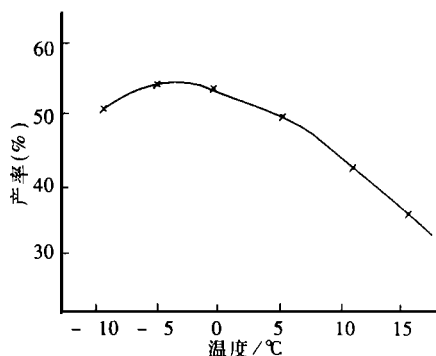


图 2 滴加时间对产率的影响

### 参 考 文 献

- 1 Willam F Wood. Mushroom Odors. Journal of Chemical Education. 1986, 63(1): 92
- 2 山东济南轻工研究所. 食用成香料手册. 北京: 轻工出版社 1985
- 3 Yasuji Fujita. 不饱和脂肪醇的制备. 日本专利, 21712, 1961
- 4 Blanche Gredy. Preparation des Derives des Octenols. Bull Soc Chim, 1936, 5(3): 1093

## The Synthesis of Edible Fragrance 1-Octen-3-Ol

Wang Jianxing      Zhu Tongsheng

(Dept. of Chem. Eng., Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

**Abstract** (R, S)-1-Octen-3-Ol (matsutake alcohol) is the major odoriferous compound in matsutake mushroom, which was prepared by the reaction of pentylmagnesium halide with acrolein. The paper discussed the influence of conditions such as temperature, reaction times, magnesium salt quality on this reaction.

**Key words** 1-Octen-3-Ol; mushroom; fragrance; synthesis

(责任编辑: 陈 娇)