

# 烟用香精 3-甲基戊酸薄荷酯的合成及分析

李红涛, 赵志伟, 王勇, 陈芝飞, 李浩亮, 李国政\* (河南中烟工业有限责任公司, 河南郑州 450000)

**摘要** 合成了新型烟用香精 3-甲基戊酸薄荷酯, 用 IR、GC-MS、<sup>1</sup>HNMR 对产品进行了表征; 并对制备反应的反应条件进行了优化, 探讨了反应时间、反应温度、催化剂用量和反应物物质的量的比等因素对酯化产率的影响, 确定 3-甲基戊酸和薄荷醇的物质的量比为 1.5:1, 苯作为脱水剂, 催化剂采用对甲苯磺酸, 用量为反应物 3-甲基戊酸和薄荷醇物质的量之和的 3%, 反应加热温度应控制在 130 °C, 反应时间为 5 h, 产率为 73.5%。

**关键词** 烟用香精; 3-甲基戊酸薄荷酯; 合成

**中图分类号** S572 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)28-11509-03

## Synthesis and Analysis of Cigarette Pennyroyal Essence Menthyl (3-methyl)Pentanoate

LI Hong-tao et al (Henan Industrial Co., Ltd. of China Tobacco, Zhengzhou, Henan 450000)

**Abstract** A novel cigarette essence, menthyl (3-methyl)pentanoate, was synthesized. The structure of product was characterized by IR, GC-MS and <sup>1</sup>HNMR. The influences of reaction factors (reaction time, reaction temperature, the ratio of amount of catalyst and amount of the reactants substance of and other factors) were also discussed and optimized. The optimum preparation conditions were n((3-methyl)pentanoate):n(menthol) = 1.5:1, benzene as the dewatering reagent, toluene-p-sulfonic acid as catalyst, w (toluene-p-sulfonic acid) 3%, reaction temperature 130 °C and reaction time 5 h. The yield was 73.5%.

**Key words** Cigarette essence; Menthyl(3-methyl)pentanoate; Synthesis

随着消费者对吸烟安全性的持续关注, 卷烟产品的降焦减害成为烟草行业研究的热点问题, 可是随着卷烟降焦减害的深入进行, 香烟的香味也会不断变淡, 难以满足消费者口味。目前, 普遍采用的方法是在卷烟产品加工过程中加香加料, 对卷烟的香味进行有效补偿。薄荷醇是卷烟烟气中的有效成分之一, 它对改善卷烟烟气余味, 提高卷烟抽吸品质方面起一定作用, 薄荷醇在医药、食品、轻工等领域内是一类重要的有机原料, 在烟草中也有重要的应用<sup>[1-4]</sup>。3-甲基戊酸是对香料烟特征香气有重要影响的一种重要酸类物质<sup>[5]</sup>, 其作用在于维持卷烟烟气酸碱平衡, 丰富烟香; 而河南烟叶的一大缺陷是有机酸含量偏低, 造成卷烟烟气刺激性大、余味不干净<sup>[6]</sup>。但由于 3-甲基戊酸气味难闻, 所以直接用于加香有一定难度; 并且 3-甲基戊酸和薄荷醇都是较易挥发的香料, 直接加入卷烟不但容易自然挥发, 而且抽吸时由于挥发不均匀, 容易对卷烟烟气造成不良影响。

3-甲基戊酸薄荷酯是一种新型的薄荷类潜香物质, 由 3-甲基戊酸和天然产物薄荷醇形成的酯, 从香型和结构角度看应属于薄荷型香精, 挥发性比薄荷醇要低, 因此通过加香过程进入卷烟后, 在卷烟燃烧过程中缓慢分解, 然后均匀释放出 3-甲基戊酸和薄荷醇, 从而达到平衡烟气的酸碱度, 改善卷烟余味, 提高卷烟的烟气品质的目的。

据报道, 目前我国国内生产薄荷型香精品种有乙酸薄荷酯、乳酸薄荷酯、水杨酸薄荷酯等<sup>[7]</sup>, 在国内外的文献中还没有发现 3-甲基戊酸薄荷酯的相关研究。为了找到向卷烟中添加 3-甲基戊酸和薄荷醇的有效途径, 同时充实和扩大薄荷型香精系列, 笔者通过化学合成方法制备了烟用潜香型物质

3-甲基戊酸薄荷酯, 并对酸醇物质的量比、反应温度、反应时间、催化剂用量等诸多因素对产率的影响进行了研究。3-甲基戊酸薄荷酯的合成路线见图 1。

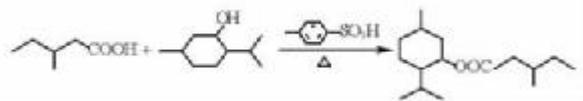


图 1 3-甲基戊酸薄荷酯的合成路线

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

**1.1.1 仪器。**中量有机玻璃制备仪器, 郑州玻璃仪器厂; Spectrum-one 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 PE 公司; 6890/5973N 型气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; SHB-II-1A 循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市英峪华中仪器厂; FA2004A 分析天平, 上海精密科学仪器有限公司。

**1.1.2 试剂。**3-甲基戊酸 (AR), 上海市建顺化学品有限公司; 对甲苯磺酸 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 苯 (AR), 天津市津东天正精细化学试剂厂; 无水硫酸钠 (AR), 莱阳化学试验厂; 无水硫酸钠 (AR), 苏庄化学试剂; 氯化钠 (AR), 天津市津东天正精细化学试剂厂; 薄荷醇 (AR), 东台市金星香料有限公司。

**1.2 3-甲基戊酸薄荷酯的合成** 准确称取 17.4 g (0.15 mol) 的 3-甲基戊酸、15.6 g (0.10 mol) 薄荷醇、1.425 g (0.075 mol) 对甲苯磺酸和 15 ml 苯, 一并放入 150 ml 三口烧瓶中, 加入磁子, 常温下搅拌 30 min, 使反应物混合均匀, 形成无色透明溶液; 然后在三口瓶上装上上端有冷凝回流管的分水器 and 温度计, 升高温度到 130 °C, 温度计显示反应液体温度为 99 °C 时, 反应体系开始冷凝回流, 分水器中有水被带出, 反应溶液颜色逐渐转变成黄褐色透明溶液。保持回流状态 5 h 后, 停止加热, 使反应体系冷却至室温。

**作者简介** 李红涛 (1976 - ), 男, 河南洛阳人, 助理工程师, 从事卷烟配方研究, E-mail: liht@hatic.com。\* 通讯作者, 工程师, 硕士, 从事烟草化学和香精香料研究, E-mail: 13598899283@126.com。

**收稿日期** 2013-08-29

将反应后的液体转入 150 ml 分液漏斗中,然后用 10% 碳酸钠溶液洗涤,直至没有气泡产生为止,然后分出水层,保留酯层;酯层再用饱和的氯化钠溶液洗涤 3 次,每次 20 ml;然后分出水层,将酯层转入 150 ml 三角瓶中,并加入 5 g 无水硫酸钠干燥 24 h,然后过滤除去无水硫酸钠,得到黄褐色透明溶液。对过滤后的滤液进行减压蒸馏,压力 0.09 MPa,收集  $(152 \pm 2)^\circ\text{C}$  的馏分,即为产品 3-甲基戊酸薄荷酯,产率 73.5%。

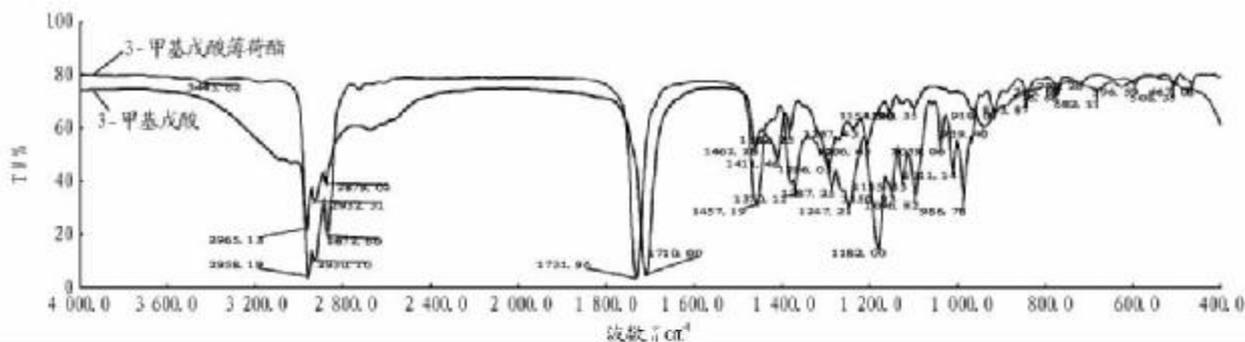


图2 3-甲基戊酸和3-甲基戊酸薄荷酯的红外光谱

**2.1.2 气相色谱质谱分析 (GC-MS)。**对样品进行 GC-MS 分析,采用 6890/5973N 型气相色谱-质谱联用仪,色谱条件:色谱柱为 HP-INNOWax 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为 He, 1.0 ml/min;分流比 20:1;进样体

## 2 结果与分析

### 2.1 产品的表征

**2.1.1 红外光谱分析 (IR)。**将反应产物进行红外光谱分析,图谱见图 2。从 3-甲基戊酸和 3-甲基戊酸薄荷酯 IR 图谱对比可以看出(图 2),  $3500 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  羟基的缔合峰消失,  $1710 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COOH}$ ) 吸收峰转化成  $1732 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COOR}$ ) 的吸收峰,说明原来的 3-甲基戊酸已经经过酯化反应转化为 3-甲基戊酸薄荷酯。

积  $2 \mu\text{l}$ ;进样口温度  $260^\circ\text{C}$ ;程序升温  $40^\circ\text{C}$  保持 5 min,以  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $180^\circ\text{C}$ ,保持 5 min,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $230^\circ\text{C}$  保持 2 min;GC/MS 接口温度  $200^\circ\text{C}$ ;四级杆温度  $150^\circ\text{C}$ ;E1 离子源温度  $230^\circ\text{C}$ ;E1 电子能量 70 eV,得如下图谱,图 3。

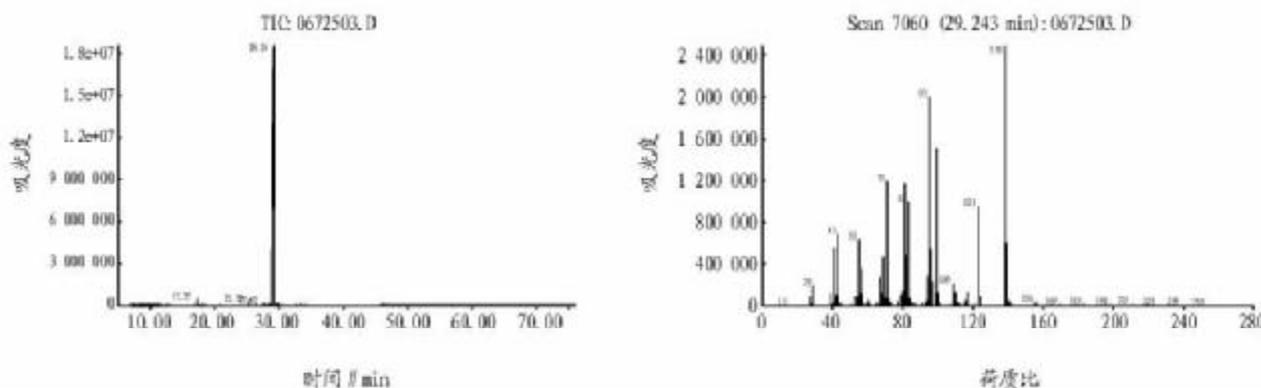


图3 3-甲基戊酸薄荷酯 GC-MS

如图 3 所示,保留时间为 29.24 min 的峰为 3-甲基戊酸薄荷酯,产品纯度比较高,达到 99% 以上;由 MS 图可以看出,产物分子离子峰  $253 \pm 1$ ,符合样品 3-甲基戊酸薄荷酯的分子量 254,故可以推断该反应产物就是 3-甲基戊酸薄荷酯。

**2.1.3 NMR 表征。** $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 0.84 (d, 3H), 0.87 (d, 3H), 0.90 (d, 3H), 0.99 ~ 2.0 (m, 9H), 4.67 (m, 1H,  $-\text{O}-\text{CH}$ ) 以上为薄荷基所有氢的峰; 0.75 (d, 3H), 0.86 (d, 3H), 1.37 (m, 2H), 2.05 (m, 1H), 2.07 ~ 2.28 (dd, 2H) 以上为酸的所有氢的峰。

通过以上分析可以确定所得产物即为目标产物 3-甲基戊酸薄荷酯。

**2.2 反应时间对产率的影响** 固定 3-甲基戊酸物质的量为 0.15 mol、薄荷醇的物质的量为 0.10 mol、反应温度  $130^\circ\text{C}$ , 带水剂苯的体积为 15 ml、催化剂用量为反应物总物质的量

的 3%, 改变反应时间,考察反应时间对产率的影响。

由上图 4 可以看出,产率随着反应时间的增加,呈逐渐上升趋势,当反应时间为 5 h 时产率达到最高,此时反应基本进行完全,再延长反应时间对产率影响不大,故选择反应回流时间为 5 h 时为最佳反应时间。

**2.3 催化剂用量对产率的影响** 固定 3-甲基戊酸物质的量为 0.15 mol、薄荷醇的物质的量为 0.10 mol、反应温度  $130^\circ\text{C}$ , 带水剂苯的体积为 15 ml、反应时间为 5 h,考察催化剂用量对产率的影响。催化剂用量为催化剂物质的量占反应物总物质的量的比例。

由图 5 可以看出,当催化剂用量占反应物总量的 3% 的时候,产率为 73.5%,达到最高产率,催化剂用量太少,效果差,太多则会引起反应物的碳化及形成较多的醚和烯烃等副产物,不利于反应。故选择催化剂用量为 3% 为最佳催化剂用量。

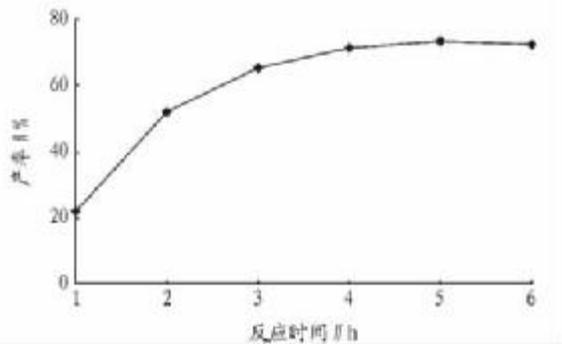


图4 反应时间对产率的影响

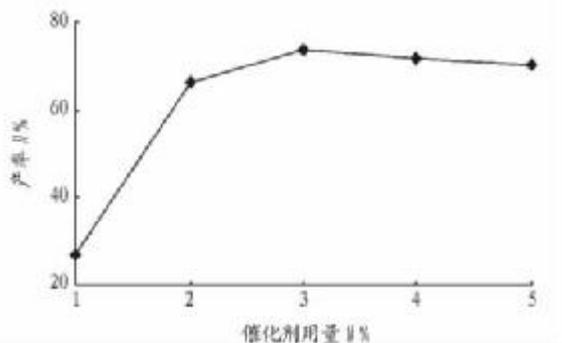


图5 催化剂用量对产率的影响

**2.4 反应温度对产率的影响** 固定 3-甲基戊酸物质的量为 0.15 mol、薄荷醇的物质的量为 0.10 mol、带水剂苯的体积为 15 ml、催化剂用量为反应物总物质的量的 3%，反应时间为 5 h，改变反应加热温度考察反应温度对产率的影响。

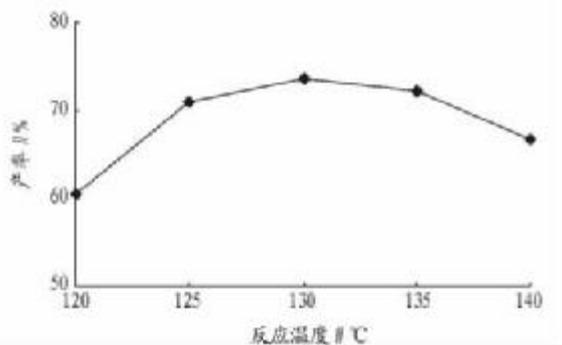


图6 反应温度对产率的影响

由图 6 可以看出,随着温度的升高,产率呈上升趋势,当反应温度为 130 ℃时,产率最高为 73.5%。随着温度的继续升高,反应物颜色不断加深,而且产率降低,当反应温度为

140 ℃的时候产率仅为 66.7%,其原因可能是薄荷醇在高温下脱水生成烯烃,从而影响了 3-甲基戊酸薄荷酯的产率。故选择反应温度为 130 ℃时为最佳反应温度。

**2.5 酸醇物质的量比对产率的影响** 固定反应温度 130 ℃,带水剂苯的体积为 15 ml、反应时间为 5 h,催化剂用量为 3%,改变反应物酸、醇的物质的量比,从而考察反应物用量对产率的影响。

由图 7 可以看出,3-甲基戊酸和薄荷醇的物质的量比约为 1.5:1 时,产率达到最高,随着酸物质的量的增加,产率趋于平稳,故从节约原料的角度入手,取酸醇物质的量比为 1.5:1 最佳反应物配比。

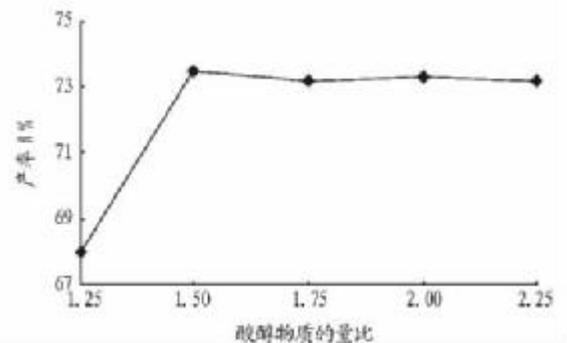


图7 反应物用量对产率的影响

### 3 结论

试验用 3-甲基戊酸和薄荷醇制备了 3-甲基戊酸薄荷酯香精,对产品 3-甲基戊酸薄荷酯进行了 IR、GC-MS、NMR 表征,制备 3-甲基戊酸薄荷酯的优化反应条件为:3-甲基戊酸和薄荷醇的物质的量比为 1.5:1;苯作为带水剂;催化剂采用对甲基苯磺酸,用量为反应物 3-甲基戊酸和薄荷醇物质的量之和的 3%;反应加热温度应控制在 130 ℃;反应时间为回流 5 h,即可完成制备反应,产率为 73.5%,产品纯度达到 99%。

### 参考文献

- [1] 钟庆辉,邱鹤亭. 应用薄荷酯制薄荷烟[J]. 烟草科技,1981(3):15-17.
- [2] 钟庆辉. 谈薄荷烟制造技术[J]. 上海烟业,1991(1):44-46.
- [3] 王效山,李端. 薄荷卷烟药理作用研究[J]. 烟草科技,1987(5):19-20.
- [4] 王晶晶. 薄荷型卷烟配方与香精技术研讨[J]. 上海烟业,1995(4):15-18.
- [5] 赵铭钦,刘国顺,于建春. 香料烟陈化过程中烟叶有机酸含量变化特点研究[J]. 华中农业大学学报,2006,25(1):17-20.
- [6] 闫金玉,李春松,闫洪洋,等. 国产烤烟挥发酸含量的对比分析[J]. 烟草科技,2006(7):31-35.
- [7] 田君濂,田来进,张夫寅,等. 烟用香精异戊酸薄荷酯的合成[J]. 辽宁化工,1995(6):39-40.

(上接第 11380 页)

### 参考文献

- [1] 黎冬华,王林海,张艳欣. 中国芝麻主产区枯萎病病原菌生物学特性分析[J]. 中国农学通报,2012(3):245-252.
- [2] 诸葛龙,胡金和,李木根. 芝麻病害初侵染源及预防效应[J]. 安徽农业科学,2001,29(3):354-355.
- [3] 李中秀,胡文秀,徐宝庆. 不同氮钾用量对芝麻产量的影响[J]. 江西农业学报,2007(4):117-118.
- [4] 张亚波,张化春. 芝麻高产优质栽培技术要点[J]. 种业导刊,2009(5):22.

- [5] 高志国,张弘弼. 芝麻主要病害的发生与防治技术[J]. 内蒙古农业科技,2012(2):84,92.
- [6] 汪瑞清,华菊玲,肖运萍,等. 不同药剂处理对芝麻茎点枯病的防治效果研究[J]. 湖南农业科学,2012(17):85-88.
- [7] WANG Q, WU Y H, ZHAO L, et al. Research on efficiency improving technology for intercropping sesame (*Sesamum indicum*) and peanut (*Arachis hypogaea*) [J]. Agricultural Science & Technology, 2012, 13(2): 324-329.