氨基磺酸催化合成苹果酯－B

杨明媚　陆绍荣
（桂林工学院材料工程系　541004）

摘　要　以氨基磺酸为催化剂，由乙酰乙酸乙酯和 1，2－丙二醇合成了苹果酯－B。考察了反应时间、原料配比和催化剂用量等因素对反应的影响，实验结果表明：在反应时间为 2.5h，原料的摩尔配比为乙酰乙酸乙酯：1，2－丙二醇＝1∶1.2，催化剂用量为 0.5g 的条件下，产品收率为 75%，并且催化剂可重复使用多次。

关键词　氨基磺酸；苹果酸－B；合成
分类号　O621.256.4

苹果酯－B（Fructone）－B，2，4－二甲基－2－乙酸乙酯基－1，3－二氧环戊烷），是一种具有新鲜苹果和草莓香气的香料，广泛用于花香型和果香型香精的调配[1]。工业上常以对甲苯磺酸、硫酸等作催化剂，在无水条件下进行反应，收率在 55%左右，而以无水三氯化铝及固体超强酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 为催化剂，产品收率可达 73%[2,3]，而以氨基磺酸为催化剂酯化率可达 75%以上，并且催化剂可重复使用多次。

1　实验部分

1.1　测试仪器和试剂

PE－783 型红外光谱仪，阿贝折射仪，PE－2400CHN 元素分析仪，试剂为市售化学纯。

1.2　实验方法

将乙酰乙酸乙酯，1，2－丙二醇、氨基磺酸、带水剂环已烷及 2mL 水置于 250mL 的三口烧瓶中，装上分水器、温度计及回流冷凝管，于电热套上加热回流反应，至几乎无水分出为止。稍冷后分出水层，反应物用稀碱水中和水洗、干燥后倒至蒸馏瓶中，蒸馏回收溶剂，收集 88～92 ℃/1.2～1.3kPa 的馏分为产品。催化剂氨基磺酸反应后结于反应瓶底，可重复使用。

2　结果与讨论

2.1　原料配比对反应的影响

使用催化剂 0.5g，反应时间 2.5h，带水剂 60mL，不同原料配比进行实验，结果表明（表 1）：乙酰乙酸乙酯与 1，2－丙二醇摩尔比增大，反应温度稍有降低，水层增加，酯化收率先增后减，本实验原料摩尔比宜控制在 1∶1.2。

1998 年 1 月 8 日收稿，3 月 26 日改回。
第一作者简介：杨明媚，女，1965 年出生，实验师，化学分析专业。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

2．2　催化剂用量对反应的影响

使用原料摩尔比为 1∶1. 2，带水剂 60mL，反应温度 104 ℃，改变催化剂用量，酯化率见表 2，结果表明：催化剂用量太少、反应不完全、酯化率低，催化剂用量过大，酯化收率影响不大，以 0. 5g 为宜。

表 1　原料配比对反应的影响

Table 1　Effect of the rate of feed on productivity

乙酰乙酸乙酯/1，2－丙二醇（mol）	反应温度/℃	水层/mL	收率/%
1∶1	106	3. 5	53. 8
1∶1. 1	104	3. 8	64. 5
1∶1. 2	104	4. 3	75. 3
1∶1. 3	104	4. 2	75. 2
1∶1. 4	103	4. 1	74. 8
1∶1. 5	101	4. 2	74. 6

2．3　反应时间对酯产率的影响

使用原料摩尔比为 1∶1. 2，催化剂用量 0. 5g，反应时间 104 ℃，带水剂 60mL 时，不同反应时间下，酯收率见表 3，结果表明，反应时间对酯的收率影响也较显著，反应 2. 5h 已达到较高收率，再增加反应时间，酯的收率提高不大。

2．4　催化剂重复使用性能

依前述酯化实验操作，每次酯化反应完成后，进行重复反应实验，经 7 次重复催化后，活性基本保持不变，产品收率依次为 75. 4%，75. 3%，74. 8%，74. 1%，73. 6%，72. 5%，71. 3%。

表 2　催化剂用量对反应的影响

Table 2　Effect of catalyst used on productivity

催化剂用量/g	反应时间/h	收率/%
0. 10	3. 0	53. 7
0. 25	2. 5	69. 8
0. 50	2. 5	75. 4
0. 75	2. 5	75. 6
1. 00	2. 5	75. 8

2．5　合成苹果酯－**B**的分析

实验所合成的苹果酯－B 为具有新鲜苹果香味的无色透明液体。经测定知其折光率为 1. 429 1（20 ℃），*IR*（cm^{-1}）：$\nu_{c=0}$ 1 692；元素分析 $C_9H_{16}O_4$，计算值：C 57. 44%，H 8. 51%；实测值：C 57. 32%，H 8. 64%。

3　结　论

（1）反应终点的确定简单快捷。采用比色法观察颜色变化情况确定，每隔 0. 5h 抽样测定一次，当三氯化铁溶液与反应混合液颜色由紫蓝色变为浅红色时，视为反应终点达到，一般需 2. 5h 左右。

表 3　反应时间对反应的影响

Table 3　Effect of reaction time on productivity

反应时间/h	1. 5	2. 0	2. 5	3. 0	3. 5
收率/%	68. 5	73. 1	75. 3	75. 6	75. 2

（2）以氨基磺酸为酯化反应催化剂，具有较高的活性与选择性，连续催化性能稳定，后处理简便，副反应少等优点，是一种颇有应用前景的固体酸催化剂。

参　考　文　献

1　丁德生，龚隽芳．实用合成香料．上海：上海科技出版社，1995. 251

2　张国升．以无水三氯化铝为催化剂合成苹果酸－B．化学试剂，1993；15（4）：248

3　尤进茂，孙学军．以固体超强酸 SO^{2-}_4/ZrO_2 为催化剂合成苹果酯－B．化学试剂，1996；18（1）：55

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

SYNTHESIS OF FRUCTONE—B WITH ANINOSULFURIC ACID

Yang Mingmei Lu Shaorong
(*Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology*)

Abstract Fructone—B has been synthesized by the esterification of acetylacetic ether with 1, 2—propanediol by using aminosulfuric acid as catalysts. The rate of feed and the amount of catalysts has been studied and discussed. According to the experimental result. when the time is 2.5 hours and the amount of catalysts is 0.5 gram and the rate of acetylacetic ether and 1, 2—propanediol is 1 ∶1.2, the yield rate of product is 75%, therefore the catalyst may be used many times.

Key words aminosulfuric acid; fructone—B; synthesis

学术界的腐败

官员的腐败可以使行政资源失去效率，而学术界的腐败可以使知识失去效用，以致于遗害无穷。长期以来，学术界缺乏一种批评的风气，为尊者避，为权者避，为同事避，你好我好大家都好。过街的老鼠自有猫管，何必自己多管闲事得罪人呢？结果使错误的东西广为流传。于是学术界出现了不少假实验、假数据的论文，小到古泊塔、李富斌事件，大到“水变油”、诺贝尔奖授予不公，时有发生。出现了为晋升职称而撰写论文，为了鉴定和奖励而搞科研的现象，而科技与经济两张皮的形成正是由此而发。多年以前，在省级科技进步奖的评审中，就流传着这样的民谣，说是“一等奖需要权，二等奖需要人，三等奖需要钱”。某地在组织科技奖励评审时，一位学科组长就对人讲，评奖的指标仅是分手中的条子就照顾不完，还有其他评委收到的条子，领导转来的条子，以及临时递来的条子，以致于几夜都睡不着觉。

学术界不能实事求是发表己见，而是一味地围绕权力和金钱运转，只能够将腐败推向深渊。看来，学术界的腐败也该下大力气整治了。

实例一：1989 年，急于成名，急于职称晋升的淮北煤师院讲师李富斌，几乎是逐字逐句地抄了土耳其安卡拉大学工程物理系 Z·Aydin 教授和另一位意大利学者 U·Yilmazer 1988 年联合发表在意大利《新试验》杂志上的论文《欧几里得超对称与相对论二体系统》。李富斌仅仅将标题更换了一下，换上自己的名字将其寄到国际著名刊物《瑞士物理学报》。抄袭稿竟然逃过了编辑和审稿人的眼睛，在该杂志 1990 年第 63 卷上发表出来。论文被土耳其科学家揭发后，《瑞士物理学报》编辑部发表公开声明，愤怒谴责这种国际学术界最不能容忍的剽窃论文、侵犯著作权的行为。不久，美国的《数学物理杂志》编辑部也发表声明，指出李富斌发表在该杂志 1990 年第 31 卷上的一篇论文，实际上是《新试验》杂志 1988 年第 100A 卷上的抄件。该刊决定把李富斌的文章从中删除。

1993 年 1 月 13 日，国家自然科学基金委员会宣布：撤销李富斌的国家自然科学基金项目，并无限期取消其申请国家自然科学基金的资格。李富斌剽窃论文事件被称为“震惊中外的科技界丑闻”。

实例二：1997 年还发生了轰动学术界的胡黎明博士学位论文剽窃事件和姜效典剽窃他人科研成果事件。

摘自 1998 年 10 月 22 日《中国科学报》

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww