

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07H 3/08
C07H 3/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 03126655.X

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1176094C

[22] 申请日 2003.5.23 [21] 申请号 03126655.X
[71] 专利权人 广东省食品工业研究所
地址 510308 广东省广州市新港东路 146 号
[72] 发明人 王三永 李春荣 李 晔 曹敢星
审查员 李彦涛

[74] 专利代理机构 广州知友专利代理有限公司
代理人 李海波

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 一种三氯蔗糖的合成方法
[57] 摘要

本发明公开了一种三氯蔗糖的合成方法，其特征是以蔗糖为原料，加入 N，N - 二甲基甲酰胺溶液，在硫酸盐固体酸催化剂或吸附在分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂作用下与乙酸乙酯发生酯交换反应，生成蔗糖 - 6 - 乙酸酯，蔗糖 - 6 - 乙酸酯再经氯代、醇解反应生成三氯蔗糖。 本发明具有工艺简单、产品纯度高、生产成本低等优点，非常适合工业化生产。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种三氯蔗糖的合成方法，其特征是以蔗糖为原料，加入 N，N-二甲基甲酰胺溶液，在硫酸盐固体酸催化剂或吸附在分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂作用下与乙酸乙酯发生酯交换反应，生成蔗糖-6-乙酸酯，蔗糖-6-乙酸酯再经氯代、醇解反应生成三氯蔗糖。

2、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的硫酸盐固体酸催化剂为硫酸铁或硫酸铈。

3、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的硫酸盐固体酸催化剂为硫酸铈。

4、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的吸附在分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂为硫酸铈-硅胶。

5、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的氯代反应选用 Vielsmerer 试剂。

6、根据权利要求 1 所述的合成方法，其特征是所述的醇解反应选用甲醇钠 / 乙醇或乙醇钠 / 乙醇体系。

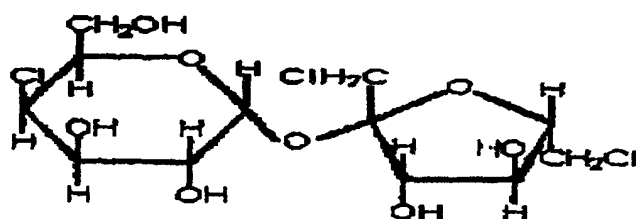
一种三氯蔗糖的合成方法

所属技术领域

本发明涉及一种食品甜味剂——三氯蔗糖的合成方法。

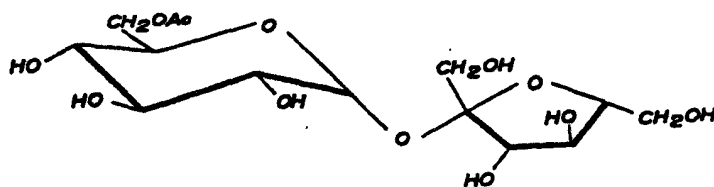
背景技术

三氯蔗糖，化学名4, 1', 6' -三氯-4, 1', 6' -三脱氧半乳蔗糖，其结构式为：



三氯蔗糖的甜度是蔗糖的600倍，已被二十多个国家批准作为食品甜味剂使用。

三氯蔗糖的制备方法大体有单基团保护法和全基团保护法两大类。全基团保护法（如美国专利US4801700，US4783526，US4362869记载）工艺复杂，没有工业化生产价值；通常对糖类物质来说，6位上的羟基较其他位上羟基更为活泼些，因此，想要使其他羟基发生反应，而6位羟基保持不变，就需要对6位羟基进行基团保护，这是单基保护考虑的出发点。因此单基团保护法的核心是蔗糖-6-乙酸酯的制备。蔗糖-6-乙酸酯的结构式为：



蔗糖-6-乙酸酯的合成方法主要有两种：乙酸酯法（如美国专利US4, 889, 928, 5, 449, 772记载）和二丁基氧化锡法（如美国专利US5, 023, 329, 4, 950, 746记载），蔗糖-6-乙酸酯与Vilsmeier试剂反应得到三氯蔗糖-6-乙酸酯，最后经脱乙酰基反应得到产物三氯蔗糖。这些合成方法具有一定的先进性，但也存在一定的局限性，如工艺复杂、生产成本低。

发明内容

本发明的目的在于提供一种新的三氯蔗糖的合成方法，该方法工艺简单、生产成本低。

本发明提供的一种三氯蔗糖的合成方法，其特征是以蔗糖为原料，加入N，N-二甲基甲酰胺溶液，在硫酸盐固体酸催化剂或吸附在高分子载体上的硫酸盐固体酸催化剂作用下与乙酸乙酯发生酯交换反应，生成蔗糖-6-乙酸酯，蔗糖-6-乙酸酯再经氯代、醇解反应生成三氯蔗糖。

本发明惊奇地发现，蔗糖分子与乙酸乙酯在某些催化剂作用下，可选择性地生成蔗糖-6-乙酸酯，这种选择性在70%以上，甚至可在85%以上。这些催化剂实际上是一些固体酸催化剂，在有机化学上也叫Lewies酸。工业上有时将这类固体酸吸附在高分子载体上，如硅胶。这类固体酸催化剂是硫酸铁、硫酸铈等。本发明优选硫酸铈和吸附在硅胶上的硫酸铈作为反应的催化剂。本发明获得的蔗糖-6-乙酸酯纯度通常在80%以上，可与多种氯代试剂直接发生反应，本发明优选Vielsmeier试剂，生成三氯蔗糖-6-乙酸酯。生成的三氯蔗糖-6-乙酸酯经提纯后，再经醇解反应即生成三氯蔗糖，醇解反应选用甲醇钠/甲醇或乙醇钠/乙醇体系。反应总收率在18%以上（以蔗糖计）。

与现有的三氯蔗糖的合成方法相比，本发明具有工艺简单、产品纯度高、生产成本低等优点，非常适合工业化生产。

下面结合实施例对本发明作进一步的说明。

实施例

①蔗糖-6-乙酸酯的合成

在1000ml三颈瓶中加入60g蔗糖，250mlN，N-二甲基甲酰胺，100ml乙酸乙酯，1g硫酸铈-硅胶（1：1），加热至80℃并在搅拌下反应4小时，冷至5℃，过滤回收催化剂，母液常压下回收乙酸乙酯，再减压回收DMF，得糖浆68g，HPLC（配示差检测器）测糖浆中含蔗糖-6-乙酸酯83.4%。

②三氯蔗糖-6-乙酸酯的合成

取上述68g糖浆用400mlN，N-二甲基甲酰胺溶解后，冷至-20℃，滴加二氯亚砷100ml，控制滴加速度，使滴加过程保持温度在0℃以下，滴加完毕后，再在0℃上搅拌30分钟，然后慢慢升温至110℃，并保持在110℃下4反应小时。将反应

液冷至10℃，搅拌下滴加50%NaOH水溶液中和到PH值为7。过滤除去盐分，母液减压浓缩至干，加入300ml水溶解再用800ml乙酸乙酯分三次萃取，合并乙酸乙酯，经活性炭脱色处理后，回收乙酸酯，再用溶剂重结晶二次，得三氯蔗糖-6-乙酸酯50g，HPLC检测，含量为96%。

③三氯蔗糖的合成

50g三氯蔗糖-6-乙酸酯经真空干燥后，加入到1000ml三颈瓶中，同时加入400ml无水甲醇，加热溶解后，加入1.7ml浓度27%甲醇钠的甲醇溶液，室温下反应5小时，反应完毕后用弱酸性树脂中和至PH值为7，真空蒸出甲醇，得到42.5g糖浆，该糖浆经简单提纯，即可得约39.7g，纯度为99%的三氯蔗糖产品。