



“十三五”普通高等教育本科规划教材

合成香料 工艺学 (第二版)

Technology of Synthetic Perfumery
(Second Edition)



易封萍 毛海舫 主编



中国轻工业出版社

全国百佳图书出版单位

高等学校专业教材

合成香料工艺学

(第二版)

主编 易封萍 毛海舫
参编 潘仙华 张传祖 俞根发 张丽荣
欧文华 易维银 钱惠根

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

合成香料工艺学/易封萍, 毛海舫主编. —2 版. —北京: 中国轻工业出版社, 2016. 5

高等学校专业教材

ISBN 978-7-5184-0637-1

I. ①合… II. ①易… ②毛… III. ①合成香料—工艺学—高等学校—教材
IV. ①TQ655

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 238229 号

责任编辑: 伊双双 钟 雨 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 宋振全 责任校对: 吴大鹏 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市万龙印装有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2016 年 5 月第 2 版第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 34.75

字 数: 770 千字

书 号: ISBN 978-7-5184-0637-1 定价: 68.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

150934J1X201ZBW

国际组织机构名称和专业术语中英文对照表

英文缩写	英文全称	中文名称
FEMA	Flavor and Extract Manufacture's Association of the United States	美国食用香料与提取物制造者协会
FDA	Food and Drug Administration	美国食品与药物管理局
COE	Council of Europe	欧洲理事会
IFRA	International Fragrance Association	国际日化香料香精协会
RIFM	Research Institute for Fragrance Materials	国际日化香料研究所
GRAS	Generally Recognized as Safe	一般认为安全
CAS	Chemical Abstracts Service (Registry number)	美国化学文摘登记号

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 香料和香料工业	(1)
第二节 合成香料研究的对象	(2)
第三节 合成香料的分类及其结构和香气的关系	(4)
第四节 合成香料的制备方法	(7)
第五节 合成香料的生产工艺过程	(12)
第二章 烃类及含卤香料	(16)
第一节 萜烯类化合物	(16)
第二节 芳香族烃类化合物	(27)
第三节 含卤化合物	(29)
第四节 烃类香料生产工艺	(32)
第三章 醇类香料	(36)
第一节 醇类化合物的制备方法	(36)
第二节 脂肪族醇类香料	(43)
第三节 芳香族醇类香料	(49)
第四节 萜醇类香料	(62)
第五节 具有檀香香气的醇类香料	(85)
第六节 醇类香料生产工艺	(92)
第四章 酚类香料	(97)
第一节 酚类化合物的制备方法	(97)
第二节 酚类香料	(99)
第三节 酚类香料生产工艺	(108)
第五章 醚类香料	(113)
第一节 醚类化合物的制备方法	(113)
第二节 醚类香料	(117)
第三节 醚类香料生产工艺	(134)
第六章 醛类香料	(138)
第一节 醛类化合物的制备方法	(138)
第二节 脂肪族醛类香料	(144)
第三节 芳香族醛类香料	(153)
第四节 萜醛类香料	(174)
第五节 其他醛类香料	(181)

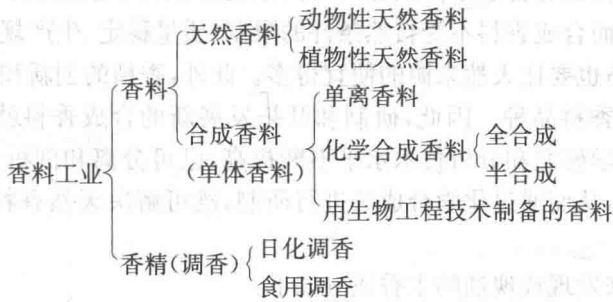
第六节 醛类香料生产工艺	(188)
第七章 酮类香料	(190)
第一节 酮类化合物的制备方法	(190)
第二节 脂肪族酮类香料	(194)
第三节 芳香族酮类香料	(201)
第四节 萜酮类香料	(210)
第五节 其他酮类香料	(218)
第六节 酮类香料生产工艺	(239)
第八章 缩羰基类香料	(243)
第一节 缩羰基类化合物的制备方法	(243)
第二节 缩醛类香料	(246)
第三节 缩酮类香料	(263)
第四节 二氧噁烷类香料	(268)
第五节 缩羰基类香料生产工艺	(272)
第九章 羧酸类香料	(274)
第一节 羧酸类化合物的制备方法	(274)
第二节 脂肪族酸类香料	(278)
第三节 芳香族酸类香料	(291)
第十章 羧酸酯类香料	(296)
第一节 羧酸酯类化合物的制备方法	(296)
第二节 脂肪族羧酸酯类香料	(300)
第三节 芳香族羧酸酯类香料	(346)
第四节 其他酯类香料	(359)
第五节 酯类香料生产工艺	(375)
第十一章 内酯类香料	(378)
第一节 内酯类化合物的制备方法	(379)
第二节 内酯类香料	(383)
第三节 内酯类香料生产工艺	(394)
第十二章 合成麝香类香料	(399)
第一节 概述	(399)
第二节 硝基麝香	(400)
第三节 多环麝香	(408)
第四节 大环麝香	(422)
第五节 合成麝香生产工艺	(443)
第十三章 含氮类香料	(448)
第一节 腈类香料	(448)
第二节 邻氨基苯甲酸酯类香料	(464)

第三节	邻氨基苯甲酸酯香料生产工艺.....	(473)
第十四章	含硫类香料.....	(478)
第一节	硫醇类香料.....	(478)
第二节	硫醚类香料.....	(489)
第三节	硫醚类香料生产工艺.....	(501)
第十五章	杂环类香料.....	(503)
第一节	概述.....	(503)
第二节	含一个或多个杂原子的五元环体系.....	(504)
第三节	含一个或多个杂原子的六元环体系.....	(525)
第四节	杂环类香料生产工艺.....	(542)
参考文献		(545)

第一章 绪 论

第一节 香料和香料工业

香料也称香原料,是一种能被嗅觉嗅出香气或被味觉尝出香味的物质,是配制香精的原料,可以是单体,也可以是混合物。香料由天然香料和合成香料两部分组成。香料工业是一门研究具有令人愉快香气的科学,而合成香料工艺学则是详细地介绍合成香料的历 史、现状、发展方向及工业生产方法的学科,合成香料是香料工业的重要组成部分。



(1)动物性天然香料(Fauna natural perfume) 动物性天然香料是动物的分泌物或排泄物。动物性天然香料有十几种,能够形成商品和经常应用的只有麝香(Musk)、灵猫香(Civet)、海狸香(Castoreum, Castor)、龙涎香(Ambergris)和麝香鼠香(Musquash) 5种。

(2)植物性天然香料(Flora natural perfume) 植物性天然香料是以芳香植物的花、枝、叶、草、根、皮、茎、籽或果等为原料,用水蒸气蒸馏法、浸提法、压榨法、吸附法等方法生产出来的精油、浸膏、酊剂、香脂、树脂和净油等,如玫瑰油、茉莉浸膏、桂花浸膏、香荚兰酊、白兰香脂、大蒜油树脂、水仙净油等。

(3)单离香料(Perfumery isolates) 使用物理的或化学的方法从天然香料中分离出来的单体香料化合物称为单离香料。单离香料来源于天然香料,但人们习惯将单离香料也称为合成香料。例如,在薄荷油中含有 70%~80%的薄荷醇,用重结晶的方法从薄荷油中分离出来的薄荷醇就是单离香料,俗称薄荷脑。又如,在山苍子油中含有 80%左右的柠檬醛,用精馏的方法可得到粗的柠檬醛,然后再用亚硫酸氢钠法进行纯化,即得到精制的柠檬醛,这种柠檬醛也是单离香料。

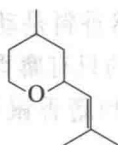
(4)合成香料(Synthetic perfume) 通过化学合成的方法制取的香料称为合成香料。广义的合成香料也称为单体香料,分为单离香料、化学合成香料以及新近发展起来的用生物工程技术制备的香料。狭义的合成香料是指以石油化工产品、煤焦油、林产加工产品等比较廉价的原料,通过各种化学反应合成的香料。目前世界上合成香料有 6000 多种,常

用的产品有 3000 多种。许多合成香料新品种的出现与剖析天然香料的香成分组成的成果有关,在本书中所列举的合成香料品种中,有一些是“存在于自然界中”的,这表明它们是从剖析天然香料中发现存在而进行人工化学合成的;有一些虽然尚未在天然香料中发现,但是它们的化学结构与相应存在于天然香料中的某个成分相似,而且较其“母体”更容易合成得到,其香气及性能有的甚至较“母体”更好一些;还有一些则是有机化学工作者与调香工作者以及卫生工作者和分析工作者在密切配合协作中创试成功的。任何一种合成香料,除了在香气上有其特点和在稳定性上可为调香工作者选用之外,另一个重要的条件就是它必须对人体、皮肤、毛发是较安全的。

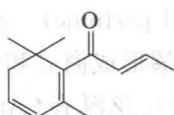
第二节 合成香料研究的对象

天然香料植物往往受自然条件及加工等因素的限制,因此在品种数量及产品质量上受到一定的影响。而合成香料不受自然条件的限制,质量稳定、生产规模大小可由人们自己安排,产品的价格也要比天然来源的便宜得多。此外,香精的创新和质量的提高也越来越依赖于新的合成香料品种。因此,研制和开拓发展新的合成香料就显得越来越重要。特别是随着近代科学研究和分析技术水平不断提高,已可分离和剖析天然香料中的主要发香成分及其结构,从而通过化学合成法进行研制,既可解决天然香料的不足之处,又可降低经济成本。

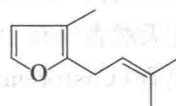
例如,近几年来发现玫瑰油的主香成分如下:



玫瑰醚

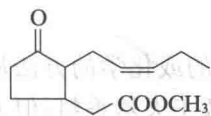


β-突厥烯酮

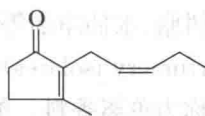


玫瑰呔喃

大花茉莉油的主香成分:

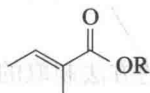


顺式-茉莉酮酸甲酯



顺式-茉莉酮

梔子花的主香成分:



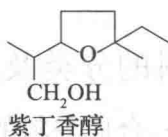
R为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2-$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

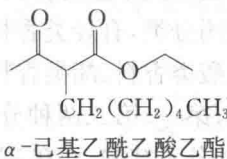
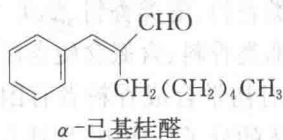
$\text{H} \quad \text{H}$

CH_3CH_2-

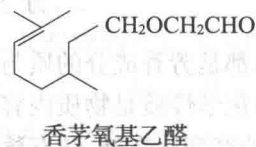
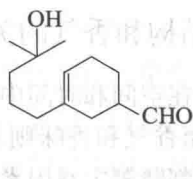
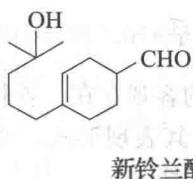


这些化合物现在可以通过化学方法合成。除此之外,还能合成一些自然界中不存在的化合物,其香气具有一定的使用价值,举例如下。

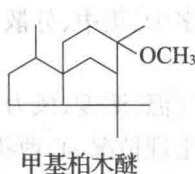
具有茉莉香气的化合物:



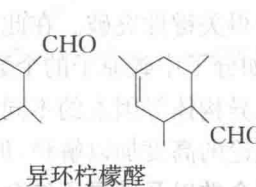
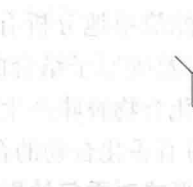
具有铃兰香气的化合物:



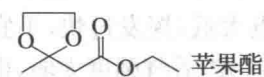
具有木香香气的化合物:



具有青香香气的化合物:



具有苹果香气的化合物:



所以,合成香料的研制及生产具有极为广阔的前途。

合成香料不仅在数量、质量、作用的广泛性方面起着主导作用,在香精的创新和质量提高上也越来越依赖于新的合成香料品种。

第三节 合成香料的分类及其结构和香气的关系

一、合成香料的分类

合成香料在分类上看法不一,一般有以下三种分类方法:一是按所采用的原料进行分类,有香茅油系统、山苍籽油系统、黄樟油系统、蓖麻油系统、松节油系统、煤焦油系统和石油化工系统等;二是根据香料的香型不同来进行分类,有玫瑰型、茉莉型、铃兰型、果香型、木香型等;三是按有机化学的官能团分类,有烃类香料、醇类香料、酚类香料、醚类香料、醛类香料、酮类香料、缩羰基类香料、酸类香料、酯类香料、内酯类香料、含氮含硫含卤以及杂环类香料、合成麝香香料等。其中,第一、第二两种分类法对初学合成香料者有困难。由于合成所得的单体香料具有一定的分子结构,而在一些单体的分子结构中,凡具有相同功能团时,为便于掌握合成香料的性质及合成的规律。虽然其结合的形式不同,但在化学性质上及制备中却具有相同之处,所以本书采用第三种分类方法。

二、分子结构和香气的关系

香气和香味都是芳香成分的质与量在空间和时间中的客观存在。香料和香精所含芳香成分的物理和化学性质是物质内容,而香气和香味则是其表现形式。对于香的类型确定,除芳香成分的客观存在外,还有感官判断等主观因素的影响。

下面一些因素对于鉴别香气的特性均有一定的影响。

(1)芳香成分的质 如分子结构、物理性质、化学性质等。

(2)芳香成分的量 如多少、集中、分散等。例如,吡啶在浓度高时呈粪便臭,而在浓度低时呈茉莉香。

(3)自然环境因素 如气温、湿度、风力、风向等。

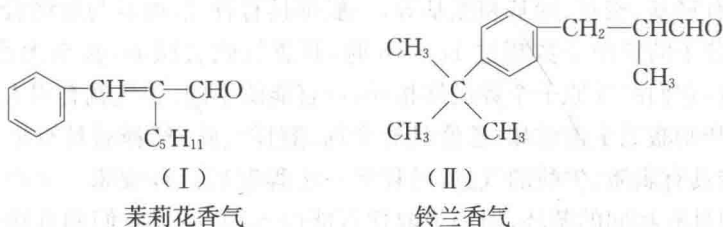
(4)人的主观因素 如生理情况、心理状态、生活经验等。

分子结构与香味之间的关系一直是人们感兴趣的研究课题。但是,由于香料分子结构本身的复杂性和鉴定器官的主观性的影响,要在有机化合物分子结构与香味之间确定一种能够肯定的预测某种新化合物香味特征的理论是很困难的,迄今为止,这一重要理论课题研究尚未取得关键性突破。在此只能简单地分析有机化合物的分子结构,根据化合物的分子结构,如分子中碳原子的个数以及碳原子结合的形式、不饱和性与否、官能团差异、取代基不同、异构体等因素的不同对化合物香味产生的影响。这些因素对香味的影响虽然尚不能从理论的高度加以解释,但对有香化合物的合成还是具有一定的指导作用。

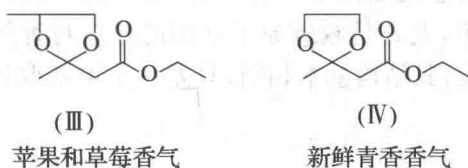
(一)碳原子个数以及碳原子结合的形式对香气的影响

香料化合物的相对分子质量一般在 50~300,相当于含有 4~20 个碳原子。在有机化合物中,碳原子个数太少,则沸点太低,挥发过快,不宜用作香料。如果碳原子个数太多,则由于蒸汽压减小而特别难于挥发,香气强度太弱,也不宜用作香料。

碳原子结合的形式不同,导致化合物分子结构不同,因而其香气也就不一样。例如, α -戊基桂醛(I)具有茉莉花的香气,而铃兰醛(II)具有铃兰的香气。

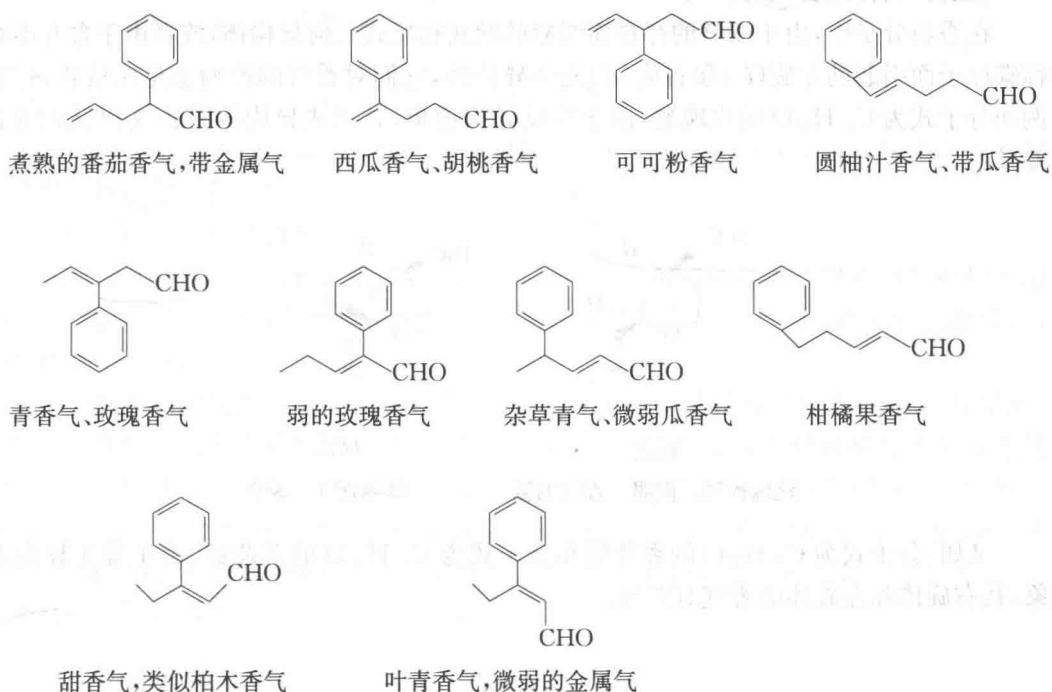


又如,2,4-二甲基-1,3-二氧戊烷-2-乙酸乙酯(III)及2-甲基-1,3-二氧戊烷-2-乙酸乙酯(IV),两者仅相差一个甲基,前者具有苹果和草莓香气,而后者却具有苹果刚削去皮时的新鲜青香气。



(二) 不饱和性对香气的影响

碳原子个数相同且结构非常类似的有机化合物,其双键的存在与否以及双键的位置与化合物的香气都有一定的关系。例如,具有分子式 $C_{11}H_{12}O$ 的 10 种苯基戊烯醛,由于分子中 $C=C$ 、 $-CHO$ 、 $-C_6H_5$ 相对位置不同,它们的香气也各不相同。

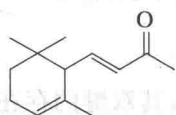


(三)官能团对香气的影响

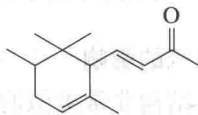
官能团的存在及其在分子中的相对位置对有机化合物香气的影响是非常普遍的,凡分子结构中含有羟基、羧基、羰基和酯基等,一般都具有香气,而且与所结合的碳原子数有关。若化合物分子的碳原子数超过 17~18 时,其香气就会减弱,甚至无香气。例如,乙醇、乙醛和乙酸,它们的碳原子个数虽然相同,但官能团不同,香气就有很大的差别。乙醇具有酒的气味和刺激的辛辣滋味;乙醛具有辛辣、醚样气味,稀释后具有果香、咖啡香、酒香和青香;乙酸具有刺激、尖酸的气息,稀释到一定程度后具有酸味。又如,苯酚、苯甲醛和苯甲酸,它们具有相同的苯环,但因为取代官能团不同,所以它们的香味相差甚远。苯酚具有酚样、药香气和味道;苯甲醛具有苦杏仁、樱桃和坚果香气;苯甲酸具有微弱的香脂气息,苦味道。

(四)取代基对香气的影响

取代基对香气的影响也是显而易见的,取代基的类型、数量及位置对香气都有影响。碳链中具有支链基团,尤其是叔碳原子基团的存在对香气有一定的影响。例如,紫罗兰酮与鸢尾酮相比较,其结构基本相同,只差一个甲基取代基,但它们的香味却有很大差别。



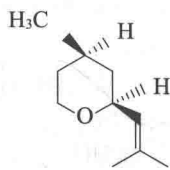
α -紫罗兰酮 (紫罗兰花香)



α -鸢尾酮 (鸢尾根香)

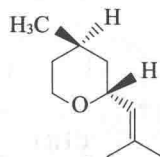
(五)异构体对香气的影响

在香料分子中,由于双键的存在而引起的顺式和反式几何异构体,或者由于含有不对称碳原子而引起的左旋(*l*)和右旋(*d*)光学异构体,它们对香气的影响也是比较普遍的。例如分子式为 $C_{10}H_{13}O$ 的玫瑰醚,由于顺反异构现象,其顺式异构体的香气和反式的有差异。



顺式

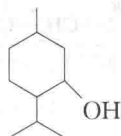
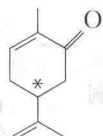
玫瑰香气, 偏甜, 香气细腻



反式

玫瑰香气, 偏青

又如,分子式为 $C_{10}H_{14}O$ 的香芹酮和分子式为 $C_{10}H_{20}O$ 的薄荷醇,由于旋光异构现象,其右旋体和左旋体的香气有差异。

*d*-薄荷醇(弱薄荷香、不清凉)*l*-薄荷醇(强薄荷香、清凉感)*d*-香芹酮(葛缕子酮)(葛缕子香气)*l*-香芹酮(留兰香酮)(留兰香香气)

由此可见,分子中即使存在微小的差异,也可引起香气上的不同。这些关系将在以后各有关章节分别介绍。

第四节 合成香料的制备方法

现在一般所说的合成香料,通常包括单离香料、化学合成香料和用生物工程技术制备的香料。单离香料取自成分复杂的天然复体香料,其工业使用价值较高,大量用于香精的调配。天然精油中的某些立体异构体,通过化学合成手段很难合成,所以从天然精油中得到的单离香料有时是各种异构体的混合物,故某些单离香料和纯合成的单体香料相比在香气上会有一定的差别。用生物工程技术制备的香料,即通过植物组织细胞培养、微生物发酵或酶来完成生物合成过程而得到的单体香料。本书主要以化学合成的单体香料化合物为主,重点介绍每种香料化合物的理化性质、天然存在、制备方法和主要用途等。

合成香料的制备涉及许多有机化学反应,如氧化、还原、酯化、水解、缩合、异构化、加成等。合成香料的制备方法包括全合成法、半合成法和生物合成法。

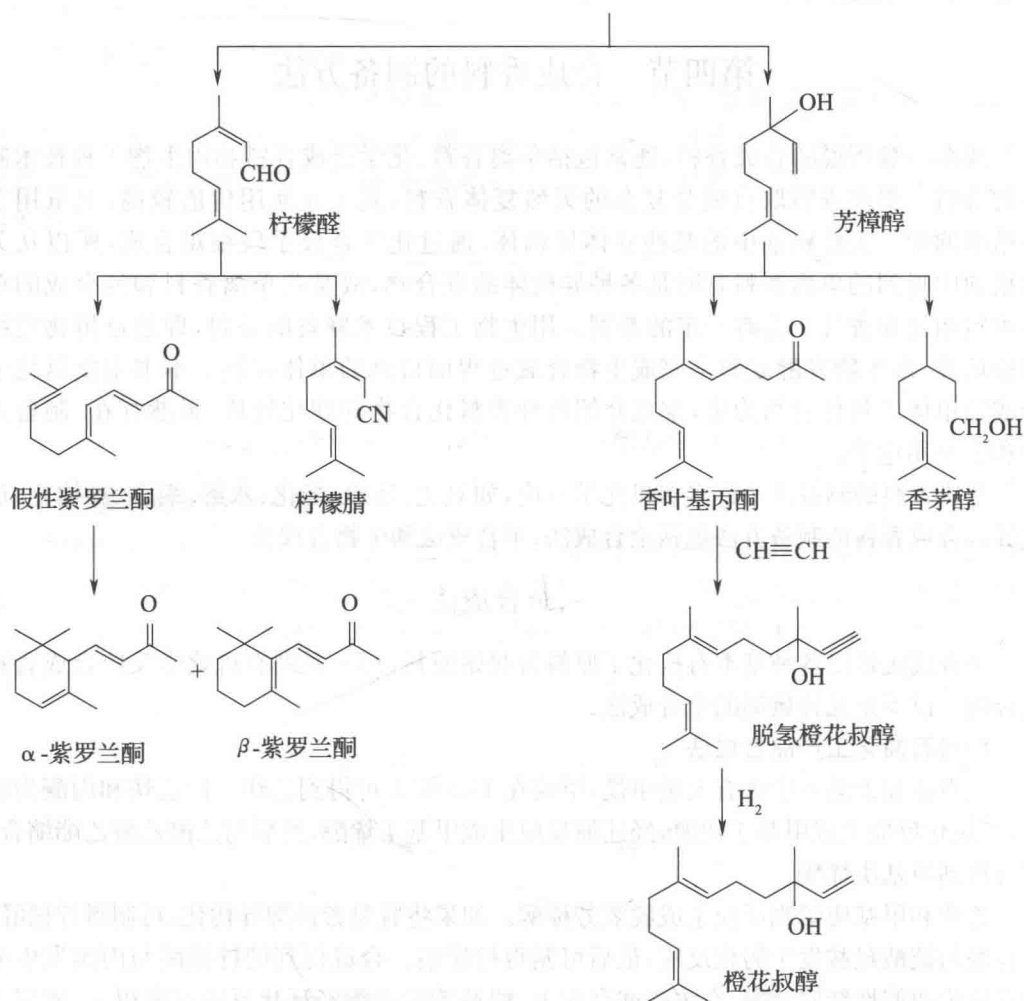
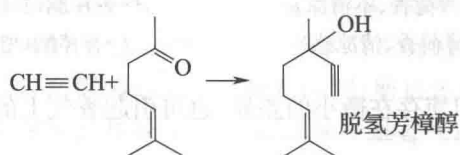
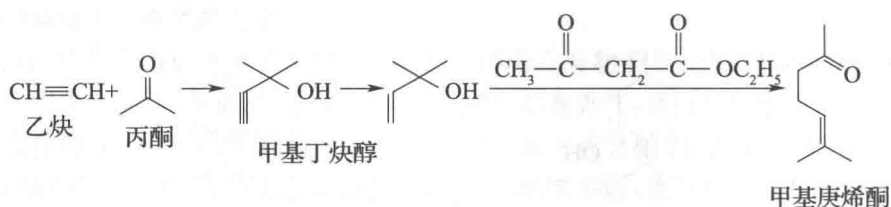
一、全合成法

全合成法是以各种基本有机化工原料为起始原料,经一系列有机化学反应合成香料化合物。以下是几种典型的全合成法。

(一)石油化工产品合成法

在石油和天然气中含有大量甲烷,甲烷在 1500℃ 下可得到乙炔。以乙炔和丙酮为原料,经炔化反应生成甲基丁炔醇,经还原反应生成甲基丁烯醇,然后与乙酰乙酸乙酯缩合,即可得到甲基庚烯酮。

乙炔和甲基庚烯酮反应生成脱氢芳樟醇。如果将脱氢芳樟醇异构化,可制得柠檬醛。柠檬醛与硫酸羟胺发生肟化反应,最后可制得柠檬腈。合成得到的柠檬醛与丙酮发生缩合反应生成假性紫罗兰酮,在浓硫酸存在下,假性紫罗兰酮经环化反应可制得 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮。如果将脱氢芳樟醇氢化,可制得芳樟醇。芳樟醇经氢化可制得香茅醇。芳樟醇与乙酰乙酸乙酯缩合生成香叶基丙酮,再与乙炔反应生成脱氢橙花叔醇,然后经氢化得到橙花叔醇。

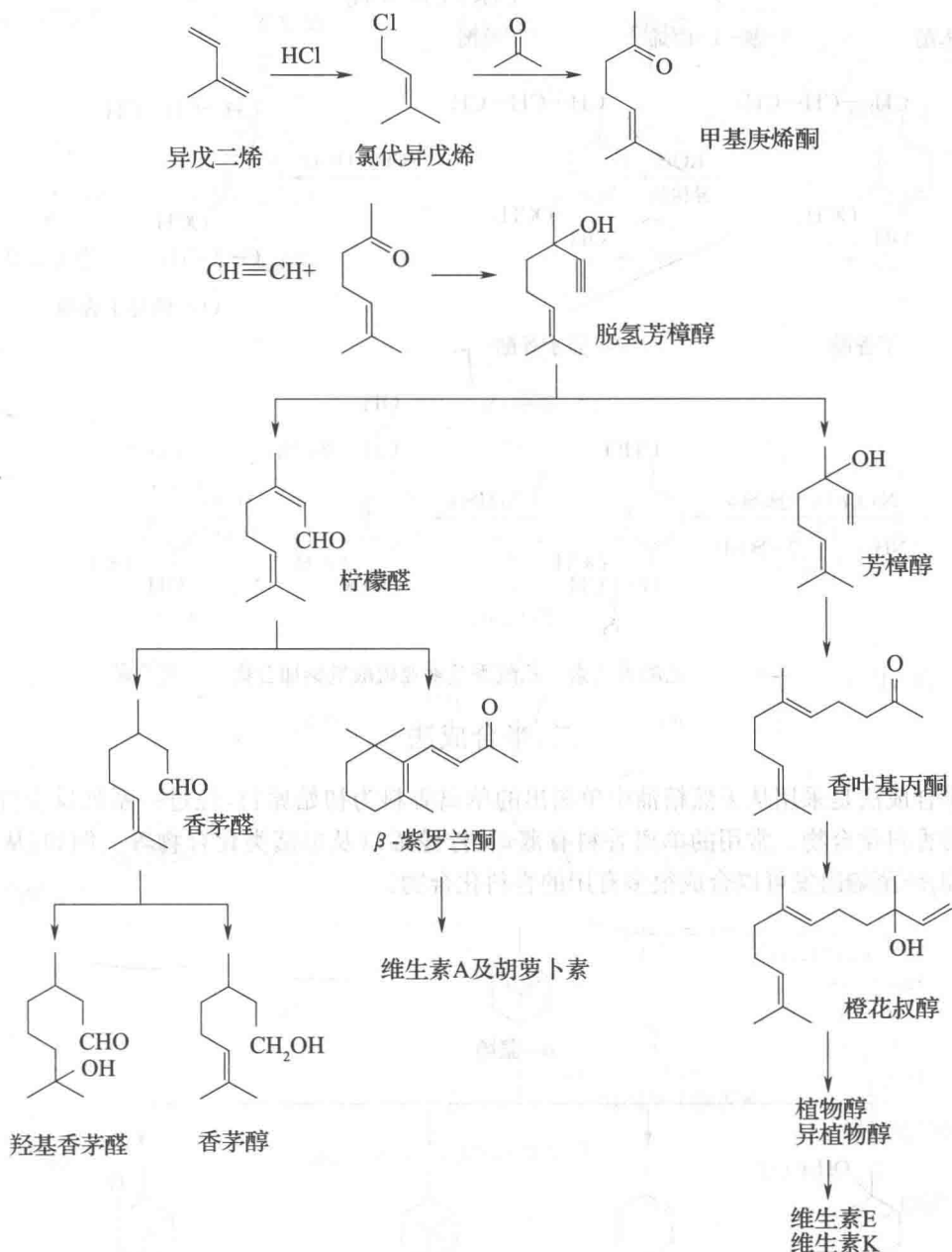


(二) 异戊二烯合成法

萜类化合物的碳骨架是由多个异戊二烯分子构成的。用于香料的萜类化合物大多属于单萜、倍半萜和二萜类，所以异戊二烯是合成这些萜类化合物的重要原料之一。近年来，由于石油化学工业的飞速发展，为萜类香料化合物的合成提供了质优、价廉的异戊二

烯原料。萜类香料化合物中单萜化合物数量较大,两个异戊二烯分子头尾相连形成二聚体骨架,是萜类香料化合物合成的关键所在。

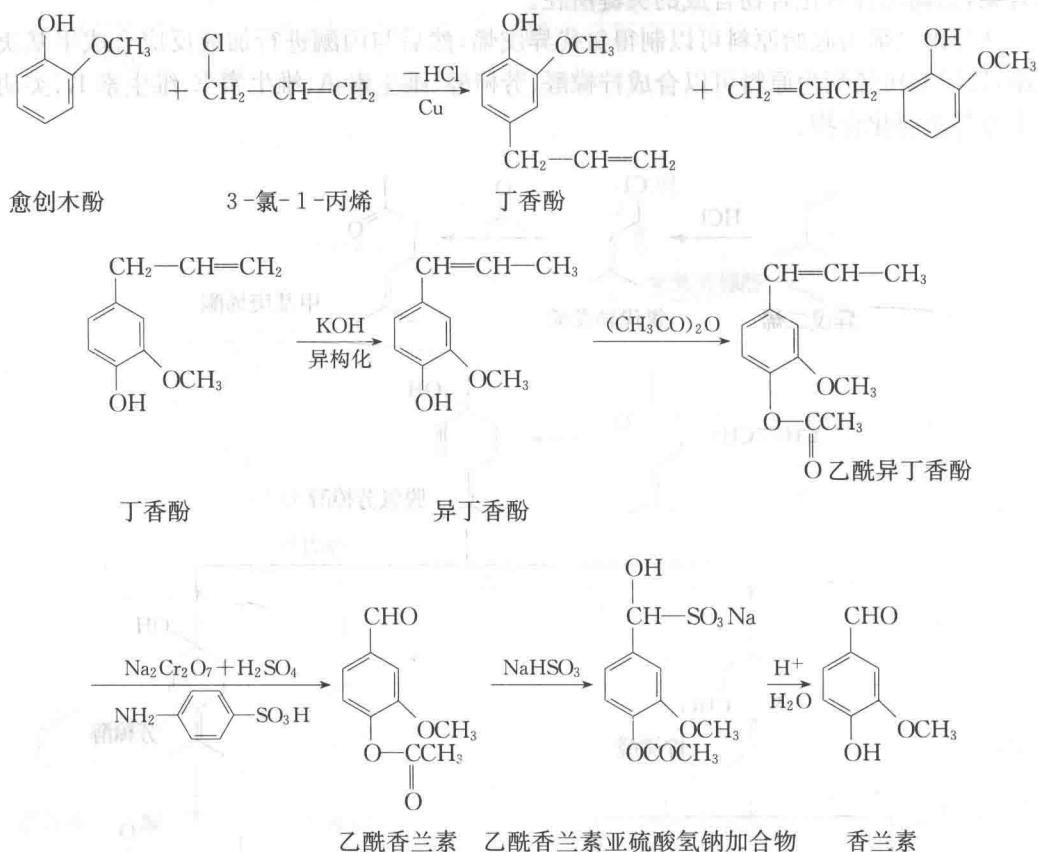
从异戊二烯为起始原料可以制得氯代异戊烯,然后与丙酮进行加成反应合成甲基庚烯酮,以甲基庚烯酮为原料可以合成柠檬醛、芳樟醇、维生素 A、维生素 E、维生素 K、类胡萝卜素等重要化合物。



(三)以芳香族化合物为原料的合成方法

以芳香族化合物为起始原料,可以合成许多有价值的香料化合物。例如,以愈创木酚

为原料可以制备丁香酚。以丁香酚为原料可以制备香兰素。



二、半合成法

半合成法是采用从天然精油中单离出的单离香料为初始原料,经过一系列反应合成重要的香料化合物。常用的单离香料有蒎烯、柠檬烯以及单萜类化合物等。例如,从 α -蒎烯和 β -蒎烯出发可以合成很多有用的香料化合物。

