

孙宝国 何 坚 编著

香料化学与工艺学

第 二 版



Chemical Industry Press



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

香料化学与工艺学

第二版

孙宝国 何 坚 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

香料化学与工艺学/孙宝国,何坚编著. —2 版.
北京:化学工业出版社,2004.7
ISBN 7-5025-5854-3

I. 香… II. ①孙…②何… III. 香料-工业化学
IV. TQ651

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 077309 号

香料化学与工艺学

第二版

孙宝国 何 坚 编著

责任编辑:成荣霞 潘正安

责任校对:陈 静

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

河北省聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 36 $\frac{3}{4}$ 字数 811 千字

2004 年 8 月第 2 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5854-3/TQ·2038

定 价:68.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

第一版前言

随着国民经济的腾飞，与人们生活密切相关的精细化学工业发展迅猛，香料工业也更加受到科学研究和生产部门的重视。为配合香料工业的发展，满足高等院校精细化工专业课教学需要，我们编写了此书。

本书内容包括天然香料、合成香料和调和香料3个方面。为满足科研单位和生产厂家的需要，对常用的30多种天然香料和400多种合成香料的理化性质、天然存在、制备方法、合成反应、生产工艺、安全管理以及主要用途均作了介绍。对香料的检验、香料的毒性、香精的调配、香精的应用也作了说明。本书对香料、香精、化妆品、香皂、牙膏、食品、饮料、烟草、酿酒、医药、卫生等科研单位和生产厂家均有参考价值。

本书作为大学本科生专业课教材，在注重内容的完整性和系统性的同时，还注意理论与实践相结合。在每种香料之后附有应用配方，在每章之后附有合成实验。一书在手，课堂教学和实验教学均可满足。

本书是参考国内外有关书刊，结合我们的教学和科研资料编写而成的。全书共16章，其中第1~7章、第15章、第16章由北京轻工业学院何坚（副教授）编写，第8~14章由孙宝国（副研究员）编写。由于我们水平有限，书中错误在所难免，敬请专家、读者批评指正。

编 者

1995年2月

第二版前言

本书第一版由何坚、孙宝国编写，于1995年10月出版，承蒙广大读者的厚爱，9年间印刷了5次，在国内香料行业产生了很大影响。9年来，国内外香料工业发生了许多变化，一些新技术在香料生产中得到了应用，香料新品种不断增加，原书的许多方面已经难以满足读者的需要。为此，我们对本书进行了修订。

修订中，在保持本书原有风格和定位的基础上，对如下方面进行了较大变动：删除了一部分陈旧的香料品种，补充了一部分新的香料品种；考虑到本书的姊妹篇《香精概论》已经在本书第一版出版一年后出版，此次修订时删除了本书中有关香精生产及其配方的内容；焦糖香味香料在化学结构、香味特征及应用方面上都有许多类似的地方，拟将其单独列为一章；硫醇类香料、硫醚类香料、二硫醚和多硫醚类香料、硫代羧酸酯类香料、硫代缩羧基类香料、呋喃类香料、噻吩类香料、吡咯类香料、噻唑类香料、吡啶类香料、吡嗪类香料等近几年得到了长足的发展，在食用香精中应用非常广泛，此次修订时分别列入单独的章节中介绍。修订后，本书由16章增为27章，重点介绍的香料由450多种增加到710多种。

本书可供香料、香精、化妆品、洗涤剂、牙膏、食品、饮料、烟草、酿酒、医药、饲料等行业的研发人员和管理人员参考，也可以作为应用化学、化学工程与工艺、食品科学与工程等专业本科生的香料专业课教材。

修订工作由北京工商大学（原北京轻工业学院）教授孙宝国博士负责。由于作者水平所限，书中错误与不妥之处在所难免，敬请专家、读者批评指正，作者不胜感谢。

作 者

2004年2月于北京工商大学

内 容 提 要

本书对天然香料和合成香料做了全面介绍。除了介绍每一类香料的一般香味特征和制备方法外,还主要介绍了 710 多种香料的理化性质、香味特征、天然存在、制备方法、安全管理和主要用途。对天然香料,详细介绍了各品种的来源和提取方法;对合成香料,重点介绍了合成原理和工艺过程。此外,书中对香料的分析检验方法也进行了介绍。

本书可供香料、香精、化妆品、洗涤剂、牙膏、食品、饮料、烟草、酿酒、医药、饲料等行业的研发人员和管理人员参考,也可以作为应用化学、化学工程与工艺、食品科学与工程等专业本科生的香料专业课教材。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 香料及其应用	1
第二节 香料的生产	2
第三节 分子结构与香味的关系	14
第四节 香料工业的发展概况	20
第五节 香料工业在国民经济中的应用	22
第二章 天然香料	24
第一节 动物性天然香料	24
第二节 植物性天然香料	26
第三节 水蒸气蒸馏法生产精油	33
第四节 浸膏、净油、酊剂的生产	47
第五节 压榨法生产精油	57
第六节 吸收法生产香脂	62
第三章 烃类香料	65
第一节 萜烯类香料	65
第二节 芳烃及卤代烃香料	72
第三节 烃类香料合成实验	75
第四章 醇类香料	76
第一节 醇的通性及一般制法	76
第二节 脂肪族醇类香料	80
第三节 芳香族醇类香料	85
第四节 萜醇类香料	92
第五节 其他醇类香料	106
第六节 醇类香料合成实验	106
第五章 酚类香料	109
第一节 酚的性质及制法	109
第二节 酚类香料	110
第三节 酚类香料合成实验	115
第六章 醚类香料	117
第一节 醚的性质及制法	117
第二节 醚类香料	118

第三节	醚类香料合成实验	128
第七章	醛类香料	130
第一节	醛的通性及一般制法	130
第二节	脂肪族醛类香料	134
第三节	芳香族醛类香料	142
第四节	萜醛类香料	157
第五节	其他醛类香料	160
第六节	醛类香料合成实验	164
第八章	酮类香料	166
第一节	酮的通性及一般制法	166
第二节	脂肪族酮类香料	169
第三节	芳香族酮类香料	176
第四节	萜酮类香料	182
第五节	其他酮类香料	186
第六节	酮类香料合成实验	196
第九章	焦糖香味香料	199
第一节	焦糖香味香料的通性	199
第二节	麦芽酚类香料	201
第三节	呋喃酮类香料	203
第四节	其他焦糖香味类香料	205
第十章	缩羰基类香料	207
第一节	缩醛类香料	207
第二节	缩酮类香料	220
第三节	缩醛、缩酮香料合成实验	225
第十一章	酸类香料	227
第一节	酸的通性及一般制法	227
第二节	脂肪族酸类香料	231
第三节	芳香族酸类香料	243
第四节	酸类香料合成实验	246
第十二章	酯类香料	249
第一节	酯的通性及一般制法	249
第二节	饱和脂肪酸酯类香料	252
第三节	不饱和脂肪酸和二元酸酯类香料	337
第四节	芳香族酸酯类香料	341
第五节	其他酯类香料	363
第六节	酯类香料合成实验	370
第十三章	内酯类香料	373
第一节	内酯的定义、分类及制法	373
第二节	内酯类香料	377

第三节	内酯类香料合成实验·····	388
第十四章	呋喃类香料 ·····	392
第一节	呋喃类化合物的特性和合成方法·····	392
第二节	呋喃类香料·····	394
第三节	呋喃类香料合成实验·····	404
第十五章	噻吩类香料 ·····	406
第一节	噻吩类化合物的特性和合成方法·····	406
第二节	噻吩类香料·····	409
第十六章	吡咯类香料 ·····	411
第一节	吡咯类化合物的特性和合成方法·····	411
第二节	吡咯类香料·····	414
第十七章	噻唑类香料 ·····	418
第一节	噻唑的通性和一般合成方法·····	418
第二节	噻唑类香料·····	420
第三节	噻唑类香料合成实验·····	425
第十八章	吡啶类香料 ·····	426
第一节	吡啶化合物的性质和一般制备方法·····	426
第二节	吡啶类香料·····	428
第十九章	吡嗪类香料 ·····	432
第一节	吡嗪类化合物的性质和一般制备方法·····	432
第二节	吡嗪类香料·····	435
第三节	吡嗪类香料合成实验·····	446
第二十章	其他含氮香料 ·····	448
第一节	邻氨基苯甲酸酯类香料·····	448
第二节	腈类香料·····	453
第三节	吡啶类香料·····	458
第四节	喹啉和喹喔啉类香料·····	461
第五节	其他含氮香料·····	466
第六节	含氮香料合成实验·····	467
第二十一章	硫醇类香料 ·····	470
第一节	硫醇的通性及一般制法·····	470
第二节	硫醇类香料·····	471
第三节	硫醇类香料合成实验·····	488
第二十二章	硫醚类香料 ·····	490
第一节	硫醚的通性及一般制法·····	490
第二节	硫醚类香料·····	490
第三节	硫醚类香料合成实验·····	499
第二十三章	二硫醚和多硫醚类香料 ·····	501
第一节	二硫醚和多硫醚的通性及一般制法·····	501

第二节	二硫醚和多硫醚香料·····	502
第三节	二硫醚类香料合成实验·····	510
第二十四章	硫代羧酸酯类香料 ·····	512
第一节	硫代羧酸酯类香料的一般合成方法·····	512
第二节	硫代羧酸酯类香料·····	513
第三节	硫代羧酸酯类香料合成实验·····	518
第二十五章	硫代缩羧羰基类香料 ·····	520
第一节	硫代缩羰基类香料的一般制备方法·····	520
第二节	硫代缩羰基类香料·····	521
第二十六章	合成麝香 ·····	525
第一节	硝基麝香·····	525
第二节	多环麝香·····	531
第三节	大环酮麝香·····	538
第四节	大环内酯麝香·····	544
第五节	麝香类香料合成实验·····	550
第二十七章	香料的检验 ·····	554
第一节	试样的制备·····	554
第二节	香气、香味和色泽检验·····	555
第三节	物理常数的测定·····	556
第四节	化学常数的测定·····	562
第五节	毒性及管理·····	569
参考文献	·····	575

第一章 绪 论

第一节 香料及其应用

一、香料

香料 (Perfume) 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。香料由天然香料和合成香料两部分组成。其分类可以简要表示如下。

香料 $\left\{ \begin{array}{l} \text{天然香料} \left\{ \begin{array}{l} \text{动物性天然香料} \\ \text{植物性天然香料} \end{array} \right. \\ \text{合成香料} \end{array} \right.$

(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、灵猫香、海狸香、龙涎香和麝香鼠香 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、吸收法等方法, 生产出来的精油、浸膏、酊剂、香脂、油树脂和净油等, 例如玫瑰油、茉莉浸膏、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。单离香料属于天然香料。例如, 在薄荷油中含有的 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。再如, 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柠檬醛, 然后用亚硫酸氢钠法进行纯化, 即得到精制的柠檬醛, 这种柠檬醛即为单离香料。

从天然精油中分离出来的单离香料, 绝大多数可用有机合成的方法合成出来。单离香料与合成香料, 除了由于来源不同导致的不稳定同位素含量不同外, 其香味特征和应用并无本质区别。

(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。目前世界上合成香料有 5000 多种, 常用的产品有 3000 多种。

合成香料的分类方法主要有 3 种: 一种是按官能团分类, 二是按碳原子骨架分类, 三是按香味类型分类。

合成香料按官能团可分为烃类香料、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、腈类香料、硫醇类香料、硫醚类香料等。

合成香料按碳原子骨架分类大体的情况简介如下。

a. 萜烯类 萜烯、萜醇、萜醛、萜酮、萜酯。

b. 芳香族类 芳香族醇、醛、酮、酸、酯、内酯、酚、醚。

c. 脂肪族类 脂肪族醇、醛、酮、酸、酯、内酯、酚、醚。

d. 含氮、含硫、杂环和稠环类 腈类、硫醇类、硫醚类、硫酯类、呋喃类、噻吩类、吡咯类、噻唑类、吡啶类、吡嗪类、喹啉类。

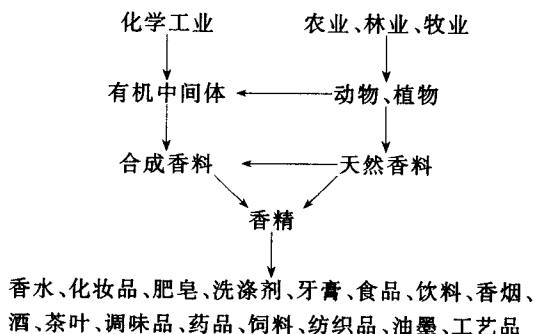
e. 合成麝香类 硝基麝香、大环酮麝香、大环内酯麝香、茛满型麝香、蔡满型麝香等。

合成香料按香味类型可分为花香型香料、果香型香料、柑橘香型香料、香草香型香料、奶香型香料、辛香型香料、青香型香料、草香型香料、凉香型香料、烤香型香料、葱蒜香型香料、烟熏香型香料、肉香型香料、药香型香料、蜜糖香型香料、壤香型香料、醛香型香料、海鲜香型香料、动物香型香料、木香型香料、烟草香型香料等。

二、香料的应用

香料的主要用途是用于调配香精。香精 (Perfume compound) 亦称调和香料，是一种由多种香料调配出来的、具有一定香型的、用于产品加香的混合物。天然香料及合成香料由于它们的香味比较单调，绝大多数不能单独直接用于加香产品，而是将香料调配成香精以后，才用于加香产品中。

将香料的来源及应用简要表示如下。



第二节 香料的生产

一、合成香料的生产

随着人们生活水平的提高，仅仅使用天然香料已经不能满足需要，于是开始研究用有机合成的方法，生产物美、价廉、产量大的合成香料。随着科学技术水平不断提高，生产工艺逐步完善，合成香料品种迅速增加。据统计，20 世纪 50 年代合成香料约有 300 个品种，20 世纪 60 年代约为 750 个品种，20 世纪 70 年代达到

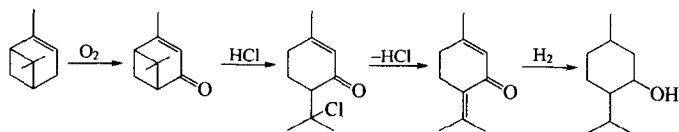
3100 个品种，目前已超过 5000 个品种。

1. 生产原料

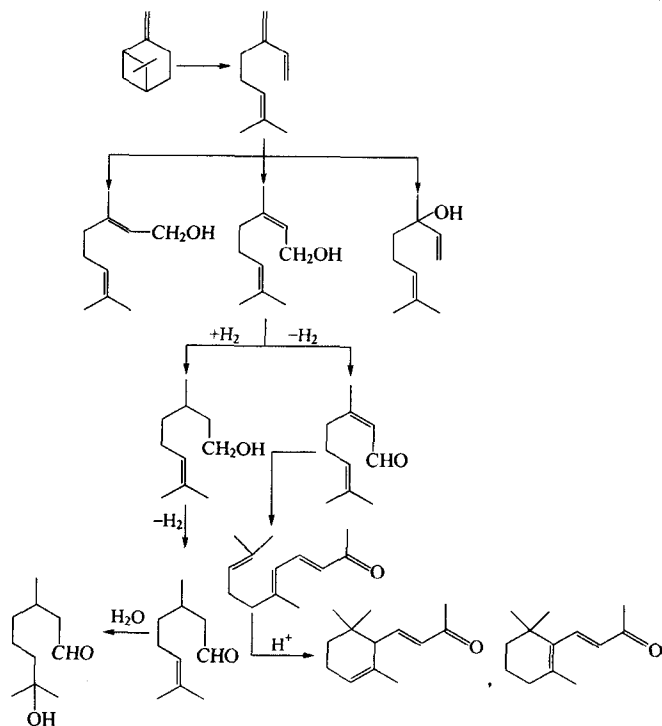
合成香料生产用原料非常丰富，很多农林加工产品、煤化工产品和石油化工产品均可作为生产合成香料的原料。

(1) 林加工产品生产合成香料 大约在 100 多年前人们就研究天然精油及萜类化合物，并从精油中分离出单离香料。80 年前开始用有机合成的方法，将单离香料加工成价值更高的衍生物。例如，将从丁香油中分离出的丁香酚加工成香兰素。目前，已能用从很多农林产品中得到的精油和油脂为原料，生产大量的合成香料。在此只以松节油、山苍子油、香茅油、八角茴香油、蓖麻油为例，简单介绍如下。

a. 松节油 由松树松脂或松根明子，用水蒸气蒸馏法可制得松节油。松节油的主要成分是萜烯类化合物，其中 α -蒎烯约占 60%， β -蒎烯为 30% 左右。 α -蒎烯用空气氧化生成马鞭烯酮，用氯化氢处理，再脱掉氯化氢后得到胡椒烯酮，加氢后可制成薄荷醇。

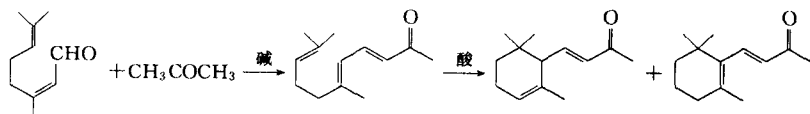


在工业上，首先成功的萜类香料合成路线是以 β -蒎烯为原料的。 β -蒎烯在 600℃ 左右通过反应管热解开环可得到月桂烯，其得率高达 90%。从月桂烯出发，

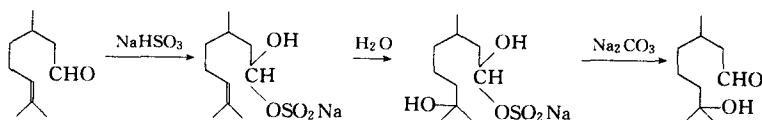


可以合成出橙花醇、芳樟醇、香茅醇、柠檬醛、香茅醛、羟基香茅醛和紫罗兰酮等一系列合成香料。

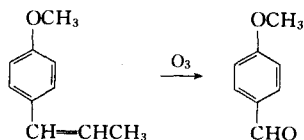
b. 山苍子油 山苍子树的果实经水蒸气蒸馏可得山苍子油。它的主要成分是柠檬醛，含量约为 70%~80%。山苍子油中单离出来的柠檬醛是一种很重要的香料原料。如果将柠檬醛与丙酮作用，得假性紫罗兰酮，之后在浓硫酸存在下经环合可得具有优美紫罗兰香气的 α -紫罗兰酮和 β -紫罗兰酮。



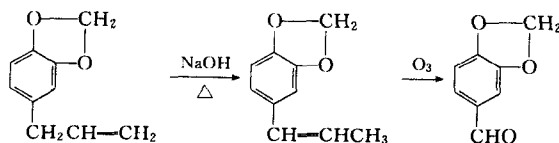
c. 香茅油 在香茅油和柠檬桉油中，分别含有 40% 和 80% 的香茅醛。从精油中分离出来的香茅醛，用亚硫酸氢钠或乙二胺保护醛基，然后再进行水合反应，可以合成具有百合香气的羟基香茅醛和具有西瓜香气的甲氧基香茅醛。



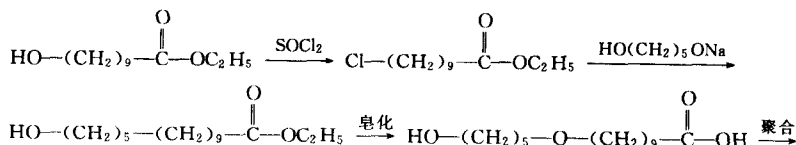
d. 八角茴香油 中国广西、云南、福建盛产八角茴香。八角经水蒸气蒸馏可制得八角茴香油。在八角茴香油中含有约 80% 的大茴香脑，用精馏法将大茴香脑单离出来，经臭氧或高锰酸钾氧化，制得具有山楂花香的大茴香醛。

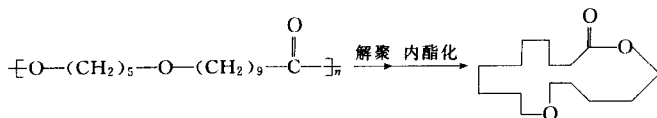


在大茴香油、黄樟油中均含有黄樟油素。从精油中分离出来的黄樟油素，在热浓碱中发生异构化反应，生成异黄樟油素后，经臭氧或重铬酸钾氧化则制成具有茉莉香的洋茉莉醛。



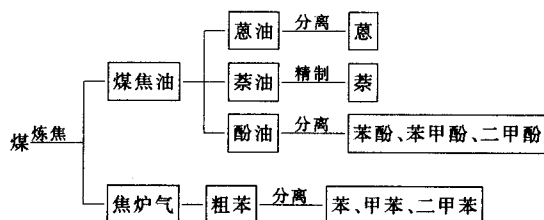
e. 蓖麻油 蓖麻籽经压榨后可以得到蓖麻油。将蓖麻油进行碱裂解，然后经酯化、卤化、缩合、皂化、聚合、解聚、内酯化等 7 步反应可得到具有麝香香气的香料 11-氧杂十六内酯。





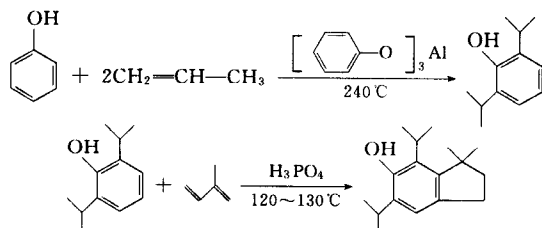
(2) 用煤化工产品生产合成香料 中国煤资源非常丰富，其储量和产量均列世界前茅。煤化工产品的开发和利用具有广阔前景。

煤在炼焦炉炭化室中受高温作用发生热分解反应，除生产炼铁用的焦炭外，尚可得到煤焦油和煤气等副产品。这些焦化副产品经过进一步分馏和纯化，可得到酚、萘、苯、甲苯、二甲苯等基本有机化工原料。这些基本原料的来源情况，可表示如下。

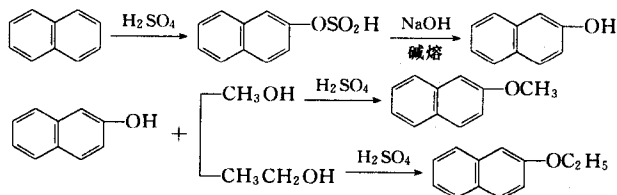


用基本有机化工原料，可以合成出大量芳香族香料和硝基麝香等极有价值的香料化合物。

a. 苯酚 以苯酚为原料，用苯酚铝作催化剂与丙烯反应，可生成 2,6-二异丙基苯酚，然后用 95% 磷酸作催化剂与异戊二烯反应，即可得双环麝香——DDHI。



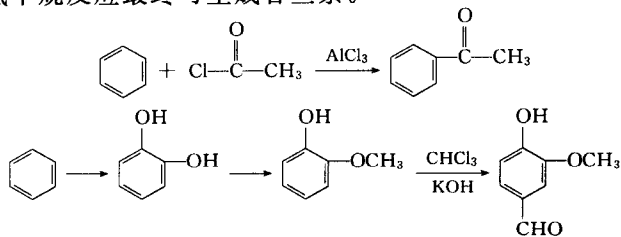
b. 萘 萘经磺化再进行碱熔，可以生成 β -萘酚。与甲醇或乙醇在硫酸存在下，经醚化反应即可得到具有橙花香气的 β -萘甲醚和具有草莓-橙花香的 β -萘乙醚。它们都是常用的花香型香料。



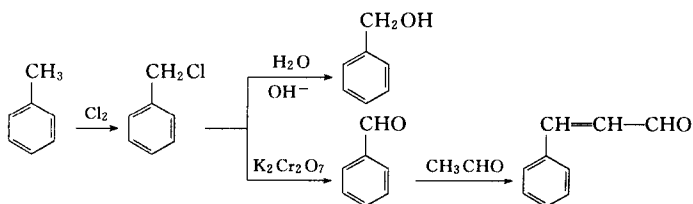
c. 苯 苯是香料工业中最常用的基本原料之一。它除作溶剂外，尚可合成出许多种芳香族香料。

苯与乙酰氯在无水氯化铝存在下，可以合成具有山楂香气的苯乙酮。苯转化为邻苯二酚以后，在氧化铝存在下，300℃ 时与甲醇进行甲基化反应生成愈创木酚。

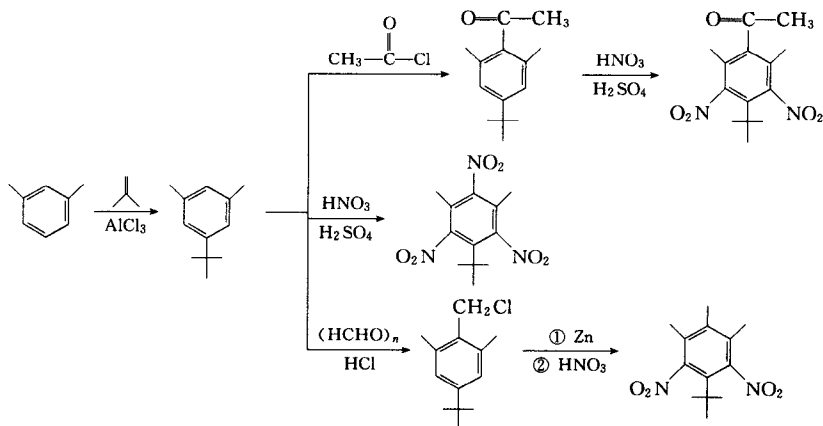
愈创木酚与三氯甲烷反应最终可生成香兰素。



d. 甲苯 甲苯是合成香料工业中最常用的有机溶剂之一，同时也是合成各种香料的重要原料。利用甲苯可制得苯甲醇、苯甲醛、桂醛等常用香料。



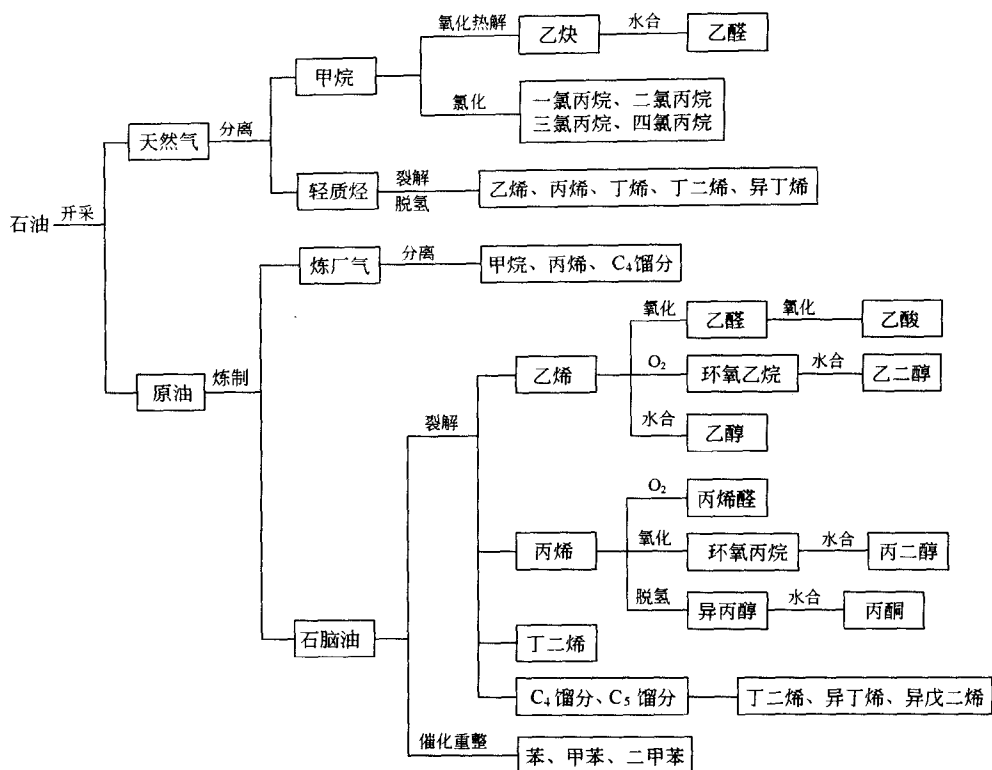
e. 二甲苯 二甲苯是合成硝基麝香的主要原料。以间二甲苯和异丁烯为原料，在三氯化铝存在下进行叔丁基化反应，然后可以由此合成出酮麝香、二甲苯麝香和西藏麝香。



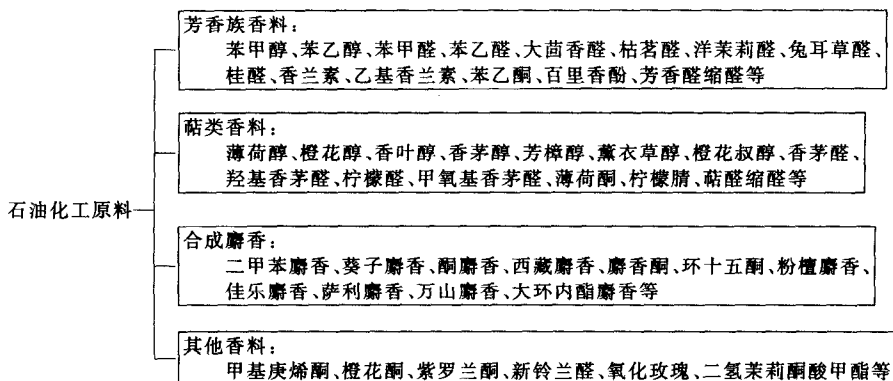
(3) 用石油化工产品生产合成香料 经过各国有机化学家们的努力，到 20 世纪初已基本弄清天然香料中大部分有香成分是萜类化合物。从 20 世纪 20 年代开始，人们开始模仿萜类化合物的分子结构，进行了大量有机合成的探索。大约在 30 年前，国外已经开始利用乙炔、丙酮、异戊二烯等石油化工产品为原料，进行萜类化合物的全合成实验研究。以廉价的石油化工产品为基本原料的香料化合物全合成，已成为国内外香料工业界开发的重要领域。

从石油和天然气加工过程中，可以直接或间接得到大量的基本有机化工原料，它们的来源情况可以简单表述如下。

利用上述石油化工原料，除可以合成大量众所周知的脂肪族醇、醛、酮、酯等一般香料化合物外，尚可合成芳香族香料、萜类香料、合成麝香以及其他宝贵的合



成香料。根据有关文献资料，可表示如下。



a. 乙炔 在石油和天然气中含有大量的甲烷，甲烷在 1500°C 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，经还原生成甲基丁烯醇，然后与乙酰乙酸乙酯缩合，即可得到 β -甲基庚烯酮。

