



# 香料产品 开发与应用

陈煜强 刘幼君 编著  
上海科学技术出版社

CHAXNPIN

YU YINGYONG

# 香料产品开发与应用

陈煜强 刘幼君 编著

上海科  
学技  
术出版  
社

## 内 容 提 要

本书以原料开发产品为题材，着重介绍各类香料产品的开发与综合利用。

本书在内容选择上，讲究知识的系统性与实用性；在文字叙述上，由浅入深，点面结合；在产品开发上，讲实用、求新颖、重系列。

全书共分十章，内容包括：重视综合研究项目；得奖课题技术剖析；农村扶贫产品开发与指导，如：野生油脂、菜油、松节油、糠醛、精油、酒厂副产物杂醇油、造纸废液等等；煤化工、石油化工、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、石油发酵等原料和近年来国际新兴广为应用的食品添加剂，含硫化合物的开发利用。另外书中重要环节附有经贸数据和 FEMA 资料。

本书可供从事香料工业的生产人员和科技人员参考，也可作为农（林）副化工、煤化、石化等研究综合利用人员和高校香料和精细化工专业师生的参考书。

## 香料产品开发与应用

陈煜强 刘幼君 编著

上海科学技术出版社出版、发行

（上海瑞金二路 450 号）

新华书店上海发行所经销 商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 26.5 插页 1 字数 637,000

1994 年 12 月第 1 版 1994 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—4,100

ISBN 7-5323-3376-0/TQ·59

定价：29.60 元

(沪)新登字 108 号

## 序 言

香料产品开发与应用是香料工业的一个重要组成部分，其进步发达与否对整个香料工业具有深远的意义。随着香料应用领域的不断扩大，人们对于香料的品种质量与安全性能有了更高的要求，这样对于香料新品种的研制开发利用就日益显示出它的重要性。如果说：从18世纪初期以松节油和氯化氢为原料合成樟脑等少量品种开始，到现在已经相继开发出3500多种合成香料产品。由于合成香料新产品的不断出现，香料工业的面貌已经大大改观，它使调香师们的选配香料范围大大扩大，随之香精的品种层出不穷，从而使香料工业的发展不再受天然香料因自然条件的限制而受影响。

我国合成香料工业的发展是从新中国诞生后才开始的，在50年代后期陆续生产一些工艺较为简单的单离香料产品，如松油醇和一部分酯类等约有10多个品种，年产量也不过1000余吨，其产地集中在上海、天津、沈阳等地。现在我国合成香料的年产量已经超过13000吨，品种不少于650种，年出口金额在7000万美元以上，产地遍布20多个省、（区）、市。40多年来我国的合成香料虽然有了一定的发展，积累了一定的经验与资料，但以原材料为中心比较系统地介绍香料品种的开发与应用专著，尚为鲜见。

陈煜强高级工程师曾任轻工业部香料工业科学研究所副所长、全国香料工业科技情报站站长、中国香料工业标准化质量检测中心站站长、中美合资高仕香精有限公司总工程师、“香料、香精、化妆品”期刊主编。他早年毕业于中山大学化学系有机合成专业，毕业后即从事香料科学研究工作，在他的多年研究中，比较突出的是对大环麝香、大环内酯、大环双内酯方面的研究颇有造诣。他还多次分别参加轻工业部、林业部、轻工科学院、有关省、区以及上海市科委组织或主持的香料、林化、行业科研、生产规划的调研、论证以及文件的起草工作，为香料行业作出了一定的贡献。他为了发展我国的合成香料工业，还应上海轻工业高等专科学校的邀请、不辞辛苦承担了教授合成香料工艺学的课程，为培养出更多的合成香料技术人才尽了自己的职责。

为了发展我国香料工业，在他多年的科研与生产实践中与刘幼君高级工程师合作编写了这本《香料产品开发与应用》专著，其目的是开发和应用香料新品种，提高产量和质量以满足国内外市场的需求，从而促进中国香料工业的发展，希望中国香料工业尽快地步入世界香料先进行列。他们编写的这本专著系统地介绍了合成香料的沿革，并以大量的篇幅较为透彻地介绍了以油脂为原料合成香料的工艺技术；松节油、亚硫酸盐纸浆废液、糠醛、杂醇油等的综合利用；精油在合成香料中的应用；煤化工原料的开发与应用；石油化工原料的开发与应用；香料用含硫化合物的开发利用等等。

本书是国内香料科技资料中、第一本以原材料为中心开发香料产品的著作。全书以“原料、开发、产品”贯穿整个过程。原料及产品选材有度；点、面结合紧密；注意知识的系统性与实用性；列出经贸数据和国际有关组织管理情况、资料较新，对于产品的开发与应用有了依

据。因此本书的出版，读者学而习之、触类旁通起着抛砖引玉的作用。

刘树荃

1993.10.

# 目 录

<b>第一章 合成香料开发与应用的回顾与前瞻</b> .....	1
<b>一、历史的回顾</b> .....	1
<b>二、合成香料在香料工业发展中的重要地位</b> .....	1
1. 合成香料在促进香精工业发展中的积极作用.....	1
2. 当前合成香料在香料工业中的主导作用.....	4
3. 合成香料与现代调香.....	6
<b>三、合成香料工业发展概况</b> .....	10
<b>四、合成香料工业今后的发展方向</b> .....	14
<b>参考文献</b> .....	15
<b>第二章 农副产物油脂化工原料的开发与应用</b> .....	16
<b>一、油脂类在合成香料中的综合利用</b> .....	16
<b>二、菜油脚子提取芥酸综合利用合成香料</b> .....	17
<b>三、白背叶油中粗糠柴酸的利用</b> .....	23
<b>四、蓖麻油合成香料</b> .....	25
<b>五、桐油酸合成大环内酯</b> .....	33
<b>六、蒜头界油合成大环麝香化合物</b> .....	36
<b>七、椰子油中椰子油酸酯的制备</b> .....	41
<b>八、油酸在合成香料中的应用</b> .....	42
<b>九、侧柏叶萃取物在合成香料中的应用</b> .....	44
<b>十、大风子油提取脂肪酸合成香料</b> .....	45
<b>参考文献</b> .....	46
<b>第三章 松节油在香料工业中的综合利用</b> .....	47
<b>一、国内外概况</b> .....	47
<b>二、松节油的主要成分及其利用</b> .....	48
<b>三、<math>\alpha</math>-蒎烯合成香料</b> .....	51
1. $\alpha$ -蒎烯异构化.....	51
2. $\alpha$ -蒎烯催化异构化制备 $\beta$ -蒎烯 .....	53
3. $\alpha$ -( $\beta$ )-蒎烯合成松油醇 .....	56
4. $\alpha$ -( $\beta$ )-蒎烯合成樟脑和龙脑 .....	57
5. $\alpha$ -蒎烯氧化合成马鞭草醇(酮)等化合物 .....	58
6. $\alpha$ -蒎烯合成葛缕(香芹)醇(酮)等化合物 .....	60
7. $\alpha$ -蒎烯臭氧化法合成香料 .....	60

8. $\alpha$ -蒎烯合成檀香香气化合物.....	62
9. $\alpha$ -蒎烯羧基化反应合成醇类化合物.....	62
10. $\alpha$ -蒎烯合成檀香 210(Sandalore) 等化合物.....	64
11. $\alpha$ -蒎烯-香茅烯合成香料 .....	67
12. $\alpha$ -蒎烯合成芳樟醇(蒎烯-氢过氧化物合成路线) .....	70
13. $\alpha$ -蒎烯合成芳樟醇的其他方法.....	73
14. $\alpha$ -蒎烯裂解生成罗勒烯和别罗勒烯合成香料.....	73
15. $\alpha$ -蒎烯卤代特性及合成桉叶醇.....	77
16. 焦烯合成香料 .....	77
<b>四、<math>\beta</math>-蒎烯合成香料.....</b>	<b>78</b>
1. 天然资源及其在香料工业上的应用 .....	78
2. 合成诺卜醇(酯)及高紫苏醇(酯)等化合物.....	78
3. 合成桃金娘烯醇类及其衍生物.....	79
4. $\beta$ -蒎烯合成圆柚酮.....	81
5. 合成反式松香芹醇等化合物.....	82
6. 制备 2', 2'-对盖烯(1)烷基甲醛(醇) .....	82
7. 合成香柠檬烯.....	83
<b>五、<math>\beta</math>-蒎烯裂解生成月桂烯合成香料.....</b>	<b>84</b>
1. $\beta$ -蒎烯裂解条件 .....	84
2. 月桂烯衍生物合成香料.....	85
3. 合成紫丁香醇、紫丁香醚(Desoxide) .....	86
4. 几种制备月桂烯醇的方法.....	86
5. 合成新铃兰醛.....	87
6. 脂化合物制备.....	89
7. 合成甲基柑青醛、烯丙基柑青醛 .....	90
8. 龙涎香化合物的制备.....	90
9. 合成灵檀内酯.....	91
10. 萍环醚、柑青醇(酯)直接合成 .....	92
11. 合成 $\alpha$ -甜橙醛的几种方法 .....	92
12. 月桂烯合成左旋薄荷醇 .....	94
<b>六、月桂烯合成芳樟醇系列香料.....</b>	<b>95</b>
<b>七、利用 Diels-Alder 反应合成香料 .....</b>	<b>97</b>
<b>八、<math>d</math>-苧烯(包括双戊烯)在合成香料中的利用.....</b>	<b>98</b>
1. $d$ -苧烯合成 $l$ -葛缕酮(香芹酮) .....	99
2. 合成橙花酮 .....	100
3. $d$ -苧烯合成香柠檬酯 .....	100
4. 光学合成对盖烯醇 .....	101
5. $d$ -苧烯合成薄荷醇 .....	101
6. 制备苧烯醇(酯)化合物 .....	103
7. 合成甜没药烯 .....	103
8. 合成澳檀醇(2)和澳檀醛(1) .....	104
9. 高薰衣草醇合成 .....	105

10. 苯烯合成-8-硫基-苯烯.....	105
11. 合成 1-苯烯-(9)-醛和 1,8-对苯二烯-(9)-醇 .....	105
12. 端基(9)醇、醛、酯的合成 .....	106
13. 制备螺旋内酯化合物.....	106
14. 对苯烯-(1)合成香料.....	107
15. 二氢香芹酮合成双环酮化合物.....	108
<b>九、 苯烯在合成香料中的应用 .....</b>	<b>109</b>
1. $\omega$ -甲酰基苯烯的制备.....	110
2. 合成丁醛基苯基醚 .....	112
3. 苯烯合成 $\beta$ -檀香醇 .....	112
4. 降龙脑醇化合物的制备 .....	113
5. 制备 Mustakone(Musteron-SU) 檀香 .....	114
6. 合成人造檀香 803(Sandela; Santalidol) .....	114
<b>十、 苯烯在合成香料中的应用 .....</b>	<b>116</b>
1. 苯烯异构化合成衍生物 .....	116
2. $\Delta^3$ -苯烯合成 Herbac 等香料.....	118
3. 合成 1-薄荷醇 .....	119
4. 苯烯 Prins 反应合成香料.....	120
5. 合成 2-(1-羟乙基)对-苯二烯-3, 8(9)及其酯等化合物 .....	122
6. 制备 2, 2, 5-三甲基-3-乙烯基环戊酮 .....	122
7. 苯烯 2(4) 及其衍生物.....	123
8. 4(2)-酰基-苯烯-2-系列反应化合物 .....	124
9. 合成 6, 6-二甲基双环[3, 1, 0]-己烷衍生物.....	126
<b>十一、 松油烯合成香料 .....</b>	<b>129</b>
1. l-水芹烯合成 l-薄荷醇 .....	129
2. $\alpha$ -水芹烯经 Diels-Alder 反应合成的香料.....	130
3. $\alpha$ -松油烯合成薄荷醇 .....	131
4. 合成 1, 4-二乙醇、驱蛔素及双环氧化合物 .....	131
5. 利用 $\alpha$ -松油烯共轭双烯经 Diels-Alder 反应合成香料 .....	132
6. 异松油烯合成香料 .....	133
7. 对苯二烯 2, 4(8)合成薄荷醇及 2, 8-二乙醇酯 .....	133
8. 对苯烯-(3)合成香料中间体 .....	133
<b>十二、 重松节油主要成分及其在香料工业中的利用 .....</b>	<b>134</b>
1. 部分地区重松节油的主要成分及常数 .....	135
2. 重松节油中长叶烯的利用 .....	137
3. 石竹烯合成香料 .....	141
<b>参考文献 .....</b>	<b>146</b>
<b>第四章 亚硫酸盐纸浆废液综合利用制备香兰素 .....</b>	<b>151</b>
一、 概况 .....	151
二、 木质素化学 .....	151
三、 亚硫酸盐纸浆废液综合利用 .....	152

四、亚硫酸盐纸浆废液生产香兰素公司及其工艺路线 .....	158
五、亚硫酸盐纸浆废液生产香兰素影响得率的因素 .....	159
六、工艺选择方法提要 .....	159
七、亚硫酸盐纸浆废液全面综合利用 .....	161
参考文献 .....	163
 第五章 农副化工产品、糠醛在香料工业的综合利用.....	164
一、概况 .....	164
二、糠醛生产原理及主要工艺过程 .....	164
三、糠醛及其衍生物合成香料 .....	166
1. 糠醇等化合物制备 .....	166
2. 糠醛制备糠酸和呋喃 .....	167
3. 四氢糠醇制备 .....	167
4. 烷基呋喃制备 .....	167
5. 合成糠醛衍生物 .....	168
6. 糠醛及其衍生物制备链状化合物 .....	179
7. 糠醛及其衍生物制备的主要香料理化一览表 .....	180
8. 糠醛合成麦芽酚和乙基麦芽酚 .....	198
9. 糠醛合成顺式茉莉酮和二氢茉莉酮 .....	199
10. 糠醛合成茉莉酮酸甲酯和二氢茉莉酮酸甲酯 .....	200
11. 糠醛合成二氢茉莉内酯 .....	201
12. 甲基(乙基)环戊烯酮醇制备 .....	201
13. 糠醛合成异茉莉酮酸甲酯 .....	202
14. 糠醛合成 $\delta$ -内酯类 .....	203
15. 糠醛合成 $\gamma$ -内酯类 .....	203
16. 糠醛制备 N-烷叉糠胺或糠叉烷胺 .....	204
17. 糠醛制备玫瑰呋喃 .....	205
18. 合成香榧素、香榧醛、香榧醇 .....	205
参考文献 .....	205
 第六章 杂醇油成分、乳酸、酒石酸合成香料 .....	208
一、杂醇油成分合成香料 .....	208
1. 概况 .....	208
2. 杂醇油的理化规格和主要成分 .....	208
3. 杂醇油成分理化常数 .....	213
4. 国内外常见异戊酸、异戊醇加工产品与香气特征 .....	213
5. 酯化方法与例子 .....	213
二、乳酸利用及其酯的制备 .....	214
三、酒石酸酯的制备 .....	215
四、老姆醚的制备 .....	215
参考文献 .....	216

<b>第七章 精油在合成香料中应用</b>	217
<b>一、香茅油和柠檬桉叶油合成香料</b>	217
二、山苍子油合成香料	229
1. 概况	229
2. 山苍子油主要成分	229
3. 合成紫罗兰酮系列化合物	230
4. 合成突厥酮	235
5. $\alpha(\beta)$ 紫罗兰酮合成 $\alpha(\beta)$ 突厥(烯)酮	237
6. $\beta$ -环柠檬醛合成 $\beta$ 突厥酮	239
7. $\alpha(\beta)$ 紫罗兰酮(醇)制备有关化合物	239
8. 玫瑰呋喃及柠檬缩醛制备	241
9. 柠檬醛合成柠檬腈	242
三、八角茴香油合成香料	243
1. 概况	243
2. 八角茴香油的主要成分	243
3. 大茴香脑异构化	243
4. 合成大茴香醛(腈)	245
5. 合成酮类化合物	245
6. 大茴香醇、酸、酯、缩醛	246
四、丁香油、丁香罗勒油合成香料	247
1. 概况	247
2. 丁香酚的单离	247
3. 丁香酚异构化反应	247
4. 丁香酚合成香兰素	248
5. 丁香油与丁香罗勒油中非酚物质的利用	249
6. 丁香酚制备醚或酯化合物	249
五、黄樟油合成香料	251
1. 概况	251
2. 黄樟油素合成洋茉莉醛	251
3. 黄樟油素制备浓馥香兰素和乙基香兰素	253
4. 利用黄樟油素和洋茉莉醛合成香料	254
六、桂油合成香料	255
1. 概况	255
2. 桂油(桂皮油、桂叶油)主要成分	256
3. 桂醛的单离与桂醇、桂酸制备	256
4. 常见桂酸、桂醇酯类及其他化合物	257
七、柏木油合成香料	260
1. 概况	260
2. 柏木油主要成分	260
3. 柏木油主要成分的利用	262
参考文献	266

<b>第八章 煤化工与合成香料</b>	.....	269
<b>一、概况</b>	.....	269
<b>二、羰基合成</b>	.....	269
1. 丙烯羰基合成正丁醛(醇)、异丁醛(醇)等及其衍生物	.....	270
2. 羰基反应合成叔丁基、丁醛基础	.....	271
3. 羰基新戊二醇合成香料	.....	272
4. 合成芳香环羰基化合物	.....	272
5. 苯乙烯羰基反应制备苯丙醛	.....	274
6. 苯乙烯羰基反应合成麝香化合物	.....	275
<b>三、苯及其同系物合成香料</b>	.....	275
1. 二苯甲烷(酮)、(醚)制备	.....	275
2. 苯为起始原料合成萨利麝香	.....	276
3. 合成甲苯卤代物概况	.....	278
4. 苯氯合成香料	.....	279
5. 二氯苄叉水解制备苯甲醛	.....	282
6. 三氯苄叉水解制备苯甲酸	.....	282
7. 甲苯合成 Traseolide 麝香	.....	282
8. 甲苯合成铃兰醛	.....	283
9. 甲苯氧化制备苯甲醛	.....	283
10. 苯甲醛、苯乙醛合成香料	.....	284
11. 间二甲苯合成酮麝香	.....	285
12. 合成二甲苯麝香	.....	285
13. 合成 Musk-Tibetene 麝香	.....	285
14. 间二甲苯制备甲基苄基乙酸酯	.....	286
<b>四、酚类同系物合成香料</b>	.....	286
1. 苯酚合成对-叔丁基环己醇(酮)、缩酮化合物	.....	286
2. 异丁酸苯基乙基醚、酯制备	.....	287
3. 酚钠合成苯氧基乙醛	.....	287
4. 合成对羟基苯甲醛	.....	287
5. 苯酚合成檀香	.....	287
6. 苯甲醚制取对甲氧基苯乙酮	.....	288
7. 苯甲醚合成大茴香脑	.....	288
8. 愈创木酚合成香兰素	.....	289
9. 愈创木酚合成丁香酚和异丁香酚	.....	291
10. 愈创木酚制备丁香酚同系物	.....	291
11. 间甲酚合成新麝香化合物	.....	292
12. 合成葵子麝香	.....	292
13. 间甲酚-麝香草酚-薄荷醇	.....	293
14. 对-甲酚制备对-甲苯基-2-甲氧基乙基醚	.....	294
15. 对甲酚制备对甲苯醚、对甲苄醚	.....	295
16. 利用对甲酚合成大茴香醛(醇)	.....	295
17. 对甲酚酯类制备	.....	295

18. 对甲酚合成对甲基-邻-1,1-二甲基异丁基苯醋酸酯	295
19. 制备对羟基苯甲醛和复盆子酮	296
20. 邻甲酚合成环己醇(酮)衍生物	297
21. 尼泊金制备方法	297
22. 邻甲酚合成香豆素	298
<b>五、萘合成香料</b>	<b>301</b>
1. 萘乙酰化制备 $\alpha$ ( $\beta$ )萘乙酮	301
2. 合成萘醚	302
3. 制备邻氨基苯甲酸甲酯和 N-甲基-邻氨基苯甲酸甲酯	302
4. 常见邻氨基苯甲酸酯类	303
5. 萘合成吲哚	305
<b>六、吡啶类合成香料</b>	<b>306</b>
1. 吡啶电解制吡啶	306
2. 吡啶硫醇制备	306
3. 合成 $\alpha$ -烷基吡啶	307
4. 合成乙酰基吡啶	307
5. 4-N-吡咯基吡啶及 3-乙酰基吡啶制备	308
6. 利用 CTP 制备 2-烷硫基吡啶类香料	308
7. 合成 N-烷基吡啶	309
8. $\alpha$ -吡啶硫醇合成环十五内酯	309
9. 2,6-二氯吡啶制备麝香吡啶	310
<b>七、噻吩合成香料</b>	<b>310</b>
1. 合成噻吩衍生物	310
2. 甲基噻吩(19)制备衍生物	311
3. 噻吩制备硫醚、硫醇、烷基硫醚等化合物	312
4. 噻吩衍生物合成叶醇	313
5. 噻吩合成大环麝香化合物	314
<b>参考文献</b>	<b>316</b>
<b>第九章 利用石油化工原材料开发合成香料</b>	<b>319</b>
<b>一、概况</b>	<b>319</b>
<b>二、原油加工示意图</b>	<b>319</b>
<b>三、碳 C<sub>4</sub> 组份在合成香料中的应用</b>	<b>321</b>
1. 来源及组份	321
2. 异丁烯合成芳樟醇	321
3. 异丁烯合成 $\alpha$ -突厥酮和玫瑰醚	323
4. 丁二烯合成香料	323
5. 混合碳 C <sub>4</sub> 其他组分的利用	325
6. 丁烯-2 合成甲基四氢芳樟醇和丁二烯-1,3 合成辛醇	327
7. 丁二烯合成叶醇	327
<b>四、混合碳 C<sub>5</sub> 组份在合成香料中的应用</b>	<b>329</b>

1. 来源及组份 .....	329
2. 异戊二烯等在合成香料中的应用 .....	330
3. 异戊二烯合成芳樟醇 .....	330
4. 可乐丽公司异戊二烯合成香料系列产品 .....	332
5. 合成 2-甲基-6-(4-甲基-3-环己烯基)-5-庚烯-2-醇 .....	332
6. 制备薰衣草醇 .....	334
7. Diels-Alder 反应制备 $\alpha$ -突厥酮 .....	334
8. 合成光学活性香茅醛 .....	334
9. 戊二烯 1,3-合成 $\beta$ -突厥烯酮 .....	335
10. 戊二烯 1,3-制备 $\delta$ -突厥酮 .....	335
11. 合成 $\alpha$ 和 $\beta$ -番莲醚 .....	335
12. 环氧异戊烯制备 (+)- $\alpha$ -檀香醇 .....	336
13. 异戊烯与甲基苯乙烯合成佳乐麝香-(4) .....	336
<b>五、石油微生物发酵合成香料 .....</b>	<b>337</b>
1. 概况 .....	337
2. 石油微生物发酵原料来源 .....	337
<b>六、苯乙烯合成苯乙醇(酮)及其系列香料 .....</b>	<b>338</b>
1. 苯乙烯合成苯乙醇 .....	338
2. 苯乙醇合成苯乙氧基丙腈、苯乙基-3-甲基-2-丁烯基醚、苯乙基环己基醚、异色满 .....	340
3. 风信子素及其衍生物的制备 .....	340
4. 苯乙烯合成苯乙酮及其系列香料 .....	341
<b>七、二聚环戊二烯合成香料 .....</b>	<b>342</b>
1. 三环癸烯醇(酯)、三环癸醇(酯)制备 .....	343
2. TCD 醇 E 制备 Verdalia 醚和 Scentenal 醛 .....	344
3. Talia 缩醛、三环(5.2.1.0 <sup>2,6</sup> )癸酸酯制备 .....	344
4. TCD 醇 M 及其酯的制备 .....	344
5. 合成 Muscomere 香料 .....	345
6. 光化学制备双环二戊烯醛化合物 .....	345
7. 三环癸烯醛与丁酮缩合制备香料 .....	346
<b>八、环戊酮合成香料 .....</b>	<b>346</b>
1. 合成 2-甲基环戊烯酮 .....	346
2. 环戊酮制备茉莉酮酸甲酯等化合物 .....	346
3. 制备二氢茉莉酮酸甲酯 .....	347
4. 环戊酮合成丁位癸内酯 .....	347
5. Veloutone(1)和 Fleuramowe(2)制备 .....	347
6. 合成 Jasmonan 香料 .....	348
<b>参考文献 .....</b>	<b>348</b>
<b>第十章 香料用含硫化合物的开发利用 .....</b>	<b>351</b>
<b>一、概况 .....</b>	<b>351</b>
1. 含硫香料与人们生活的关系 .....	351
2. 香料应用的硫化合物 .....	353

二、常见含硫香料的命名 .....	354
1. 命名原则 .....	354
2. 分类及其命名 .....	354
三、含硫香料的开发 .....	359
1. 重要硫醇类化合物 .....	359
2. 重要硫醇的制备 .....	360
3. 洋葱与硫醚类化合物 .....	362
4. $R_1-(S)_n-R_2$ 制备 ( $R_1=R_2 \neq H$ 或 $R_1 \neq R_2, n=1$ 称为硫醚) .....	363
5. $R_1-(S)_n-R_2, R_1=R_2 \neq H$ 或 $R_1 \neq R_2, n=2$ 称为二硫化合物 .....	364
6. $R_1-(S)_n-R_2, R_1=R_2 \neq H$ 或 $R_1 \neq R_2, n \geq 3$ 称为多硫化合物 .....	365
7. 甲巯基脂肪醇制备 .....	366
8. 合成甲巯基脂肪醛 .....	366
9. 重要商品甲巯基脂肪酸酯 .....	367
10. 巌基酮类化合物 .....	367
11. 互变异构的硫代脂肪酸酯 .....	368
12. 缩羧基硫化合物 .....	370
13. 合成环硫、噻嗪化合物、双环硫化合物 .....	371
14. Maillard 反应与热解反应制备硫化物 .....	373
四、附表 .....	374
1. 硫化物香气阈值数据表(10-1) .....	374
2. 熟鸡含挥发性硫化合物表(10-2) .....	376
3. 咖啡含挥发性硫化合物表(10-3) .....	377
4. 硫化合物一部分香料商品表(10-4) .....	381
5. 香料(含硫商品)主要生产公司表(10-8) .....	401
参考文献 .....	403
附录	
1. 日本可乐丽公司异戊二烯合成香料系列产品代码名称说明 .....	407
2. 芥酸合成香料利用简图 .....	插页

# 第一章 合成香料开发与应用的回顾与前瞻

## 一、历史的回顾

合成香料是香料工业中的重要支柱之一，也是有机化学重要的组成部分。随着科学技术的进步，有机化学和分析化学在理论与技术的现代化方面为合成香料在工业化的过程中不断发展，为逐步完善打好良好基础。特别要提到的是，20世纪50年代Martin和Synge发明了气相色谱分析法以及现代有机分析仪器的应用使合成香料工业突飞猛进。品种、数量与日俱增，质量日新月异，应用的形式及范围也屡经发生变化，在满足人类生活物质文明的需要中发挥了巨大的作用。

我国的合成香料工业正是在国际上科学技术进步的潮流中发展起来的新兴工业。30多年来艰苦奋斗地走过了一段坎坷的道路，经历了恢复生产、改革调整、发展生产、整顿提高的几个过程，合成香料工业的常规生产已具相当规模，研究开发已与生产各个环节逐步配套成龙。由于它的不断发展、壮大，在繁荣国内外香料工业中起了积极的作用，在为相关行业的配套服务中也作出了应有的贡献。

历史的回顾，使我们缅怀着对先驱者的崇敬，诺贝尔奖金获得者O.Wallach; L.Ruzicka; K.Ziegler; W.H.Carother; V.Grignard; C.Harries; O.Diels; K.Alder等等在香料化合物的发现和合成中曾作出过杰出而卓越的贡献。A.von Baeyer; E.Beckmann; E.Gildmeister; A.E.Чичибабин; С.С.Наметкин; M.Stoll; V.Prelog; G.Ohloff; M.S.Carpenter; T.F.Wood; P.Z.Bedoukian; Theimer; Sanders 和 Michael; Easter 和 Julian; Teegarden 和 Steinbeck 等等在合成香料品种的研究和开发的过程中所作出的努力和取得的成就令人敬佩。

## 二、合成香料在香料工业发展中的重要地位

### 1. 合成香料在促进香精工业发展中的积极作用

香精调配的好坏一般来说主要靠以下两个方面：

(1) 基础是香料、优质的香料是调配香精的物质基础，原料的品种越多，基础则越稳固，配制优质的香精愈有保障。

(2) 靠高超的调香技术、需要训练有经验丰富、艺术功底和调香经验的工作人员，这样就可以调配出万变多端的、各种各样的香精来。

以上两个方面的关系是相当密切的，但在不同的情况下可以互相制约，也可以互相转化的。通常情况，当然是物质第一，有了物质他就能使香精锦上添花，若再加上科学与艺术结合的调香术就能使配出来的香精为消费者所喜爱。

法国是国际上调配生产香水最有名的国家，他的香料香精和香水工业的生产在世界上

先起步400年左右。他在这方面工业的发展对世界香料工业具有一定的影响，同时对促进和推动合成香料工业的发展和成长起了积极的作用。

到了19世纪70年代前后法国已有了自己的合成香料，与此同时各国也相继创立一些合成香料或与合成香料有关系的香料公司如：

早在1792年美国从事精油蒸馏的Dodge & Olcott公司已开始营业。

1869年英国的A.Boake Roberts公司创立。

1874年德国Haarmann公司成立并首创用木质素生产香兰素。

1876年Reimer公司并入Haarmann公司成立了Haarmann & Reimer公司。

1876年巴黎开设了第一家合成香料公司。

1889年Alois von Isakovics在美国建立Synfleur科学实验室并制成了一系列的合成香料。

1895年瑞士Givaudan公司和Firmenich公司创立。

1902年美国van Dyk公司成立并生产合成香料。

1905年荷兰Naarden公司创建。

1920年日本高砂香料株式会社成立。

由于这段时间合成香料厂(公司)相继建厂(公司)，合成产品发展较快，品种逐渐增多，1890年当时法国市场的单离和合成香料只有10多种(香兰素、香豆素、柠檬醛、黄樟油素等等)以后又逐渐增加一些新品种，如洋茉莉醛、苯乙醇、水杨酸酯类、紫罗兰酮、羟基香茅醛、松油醇等，为香精调配提供了物质基础。又从商业及实践过程中逐步形成了许多具有特殊风格的有实用价值的香型，有的甚至沿袭运用至现在。100多年来不同时期出现的较有名的香水，它所应用的合成香料都为当时新开发的新香料，这些新香料在不同时期中对促进调香技术的进步和发展香精生产起了积极作用。现在我们回顾过去，学习并总结经验瞻观未来，以祈得到更大的教益。

早在19世纪初Houbigant公司已将香兰素和柳酸酯类用于古典韵调的馥奇型香水中。

19世纪80年代后期开发的二甲苯麝香、葵子麝香、酮麝香，配合甲基壬乙醛再与异甲基紫罗兰酮和Dianthine香基配制成L'origan百花型香水；又如用甲基紫罗兰酮在配制东方型L'origan香水中发挥了很大的作用。

1893年Guerlain公司调配的古典韵调的东方型jicky香水中已应用了酮麝香、以后又发展到将柑桔的清香，香荚兰的豆香、甜香相结合，形成浑然一体的香气、香精中还用上了洋茉莉醛、香豆素和香兰素。

1913年Houbigant公司推出其古典香韵的花香-醛香型。Quelques—Fleurs香水，其中突出的用上甲基壬乙醛，使香精别有一格为人喜爱。

同年异丁基喹啉在配制素心兰香型的Pompeia香水中成为重要的组份，甚至延续至今的素心兰香水配方的风格也有相同之处。相反的现代某些素心兰香水的配方中、异丁基喹啉的用量比过去多得多，典型地突出了异丁基喹啉本身风格。

20世纪20至30年代，好多的骨干合成香料都已能够生产，如橙花醇、香叶醇、金合欢醇、乙酸岩兰草酯、十五内酯等合成香料已成为配制有名的香水的基本原料。如：1921年上市的Chane No.5, Shalimar, Old Spice等香水。当时Worth公司第一个采用金合欢醇和橙花醇成功地配制了Je reviens醛香型的香水。

1925 年 Millot 公司配制的青香—木香—动物香的素心兰香型 *Crêpe de Chine* 香水中成功地用进了乙酸苏合香酯。

1927 年 Lanvin 公司使用乙酸岩兰草酯于木香—动物韵调的花香—醛香型的 *Arpège* 香水中。

1929 年动物香的典型代表麝香酮在著名的 *Soir de Paris* 香水中发挥了积极作用。

20 世纪 40 年代具有强烈草香和叶子香气的己烯醇已有产品，它在配制 *vent vert* 青香型的香水中使香精创造出了一种全新的新香型香气。同年代具有素心兰香独特风格的 *Ma Griffe* 香水其主体香气为乙酸苏合香酯和脂肪醛。

50 年代乙酰基柏木烯已用于醛香—青香型韵调的素心兰型的 *Intimate* 香水中，此产品也属 Revlon 公司成功的商品之一。

从 1900 年的 *La Rose* 至 1935 年的 *Joyu* 以至 1956 年 *Diorissimo* 香水香精，大多数采用天然香原料。从 *Diorissimo* 香水起开始应用合成香料的叶醇、顺式茉莉酮等合成香料。

跨入 60 年代至 70 年代初期有名的 *Ode Lancone* 香水配方中用了大量的新香料二氢茉莉酮酸甲酯，使香气别具一格，同样 Christian, Dior 公司的柑桔香韵调的花香型，*Eau Sauvage* 香水也突出使用二氢茉莉酮酸甲酯的格调。

1966 年 Guy Laroche 公司配制的醛香—青香—辛香韵调的花香型、*Fidgi* 用了当时的新合成香料水杨酸己烯酯为其主体香气，用量竟达到 6%。

1969 年 Paco Rabanne 公司配制的青香香韵的 *Calandre* 香水其主体香气为新铃兰醛与佳乐麝香、玫瑰醚、苔青等，并成功地将此香精的风格扩大到香皂和喷雾剂等香精的配制。

Lauder 公司的 *Estee* 香水起决定性的主体香料为新铃兰醛和羟基丙酮（复盆子香气）。

流行于欧洲有名的 *Diorolla* 花香型为带甜瓜香气的香水，起决定性作用的主体香气为顺式茉莉酮和二氢茉莉酮酸甲酯。

60 年代以后合成香料不断涌现出一些别具一格的新香料如：玫瑰醚、突厥酮、乙酰基柏木烯、几种多环麝香、龙涎香、柠檬腈、月桂烯醇及其酯、二氢茉莉酮酸甲酯、茉莉酮酸甲酯、甜橙醛、女贞醛等等。60 年代青香型较为流行我国进口的香料中有四分之三是青香特征的香气。

70 年代 *Estee Lauder* 公司配制的新颖森林花香香韵的 *Alliage* 青香型香水，以合成乙酸芳樟酯为中心并配上新开发的新洋茉莉醛。

表现更为突出的、幻想型 *Jorva* 公司生产的 *Musk Cologne* 香水的香气谐调，其特点是圆和突出麝香底香香气，配方中用了大量的各种合成麝香，特别是多环麝香。

80 年代美国的 *Mennen* 公司出品的 *Original Musk*，*Avon* 公司生产的 *Musk for Men*，法国 *Faberge* 公司生产的 *March Musk* 等都用上合成麝香化合物为其基香香韵。

1979~1980 年前后 *Cacharel* 销售的“*Anais.Anais*”牌香水，其特征是用上二氢茉莉酮酸甲酯、新洋茉莉醛、铃兰醛、新铃兰醛等等合成香料。

以重用的玫瑰系列的突厥酮、突厥烯酮等等合成香料的知名香水有：

1979 年 *Guerlain* 公司生产的 *Nahema*。

1983 年 *Guerlain* 公司推出的“*Jardins de Bagatelle*”香水。