

# 实用合成香料

SHIYONG HECHENGXIANGLIAO

丁德生 龚隽芳 编著

上海科学技术出版社

VF41/07  
**实用合成香料**

丁德生 龚隽芳 编著

上海科学技术出版社

5512850

¥. 7.20

#0030991

## 实用合成香料

丁德生 龚隽芳 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 15.25 字数 335,000

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

印数 1-3,300

ISBN 7-5323-2316-1/TQ·50 定价: 7.20元

## 内 容 提 要

本书共分十章，其中包括各类香料的一般制法和新的合成方法。内容尽量采用最新材料，特别偏重实用。书中共介绍了制造各类近代香料品种的实例近 100 个。这可弥补国内外合成香料书籍中往往泛谈理论，缺乏具体制造方法之不足。读者可参照实例，举一反三加以运用。

另附有国外合成香料商品名与中英文名称对照表，便于香精、香料行业及有关人员使用。

本书可供从事香料工业的生产人员和科技人员参考，也可作为高校香料和精细化学专业师生的参考书籍。

82.195

1

## 序 言

香料是具有特殊香气的天然或合成有机化合物，它经过配制能成为有一定香型及不同用途的香精。随着人们物质生活和精神文明需要的提高，我国对香料、香精的生产和使用日益重视。

自然界里有丰富的天然香料资源，而合成香料的成本比较低。合成与天然原料充沛，品质优良稳定，有较广阔的发展前途。

合成香料属于精细化工产品范畴，具有结构复杂，品种繁多，质量要求高，合成较难等特点。从事该工业的人员除了有扎实的有机化学知识和精湛的有机合成技术外，还需掌握分离、鉴定等知识。

作者丁德生教授长期从事香料、香精的研究、生产和应用工作，有丰富的实际经验和较高的理论水平。他从我国实际出发，参考国外资料，编写成《实用合成香料》一书，供从事香料工作者学习与参考。

本书具有下列特点：

### 1. 内容丰富，资料翔实：

本书内容共分十章，按照有机化合物主要类型来叙述，也反映近代香料合成化学领域的新成就与进展。每章主要内容包括概述、合成路线、一般与特殊合成方法以及实例等，由浅

入深,通俗易懂。本书重点介绍 Diels-Alder 反应, Wittig 反应, Prins 反应等重要有机化学反应在合成香料中的应用,同时对用相转移催化方法等新技术来提高效率,简化操作也作了介绍。

## 2. 联系实际,实用性强:

本书作者为了克服一般香料书籍中的重理论轻实际的缺点,介绍了制造近代香料品种的实例近 100 个,因此使该书具有较大实用价值。书中还附有国外合成香料商品名与中英名称对照表,便于读者使用。

综上所述,本书的出版,必将为读者提供一本新颖、实用的书籍,成为读者学习、科研的良师益友。

顾可权

1990年5月

# 目 录

绪论	1
第一章 萜类香料	7
一、概述	7
二、合成路线	9
1. 柠檬醛	9
2. 芳樟醇	13
3. 薄荷脑	18
4. 其他单萜类香料的合成	30
5. 倍半萜类香料的合成	34
三、合成实例	42
【实例一】从异丁烯合成芳樟醇	42
【实例二】二氢石竹烯醇烷基醚的合成	46
【实例三】 $\omega$ -甲酰基萜烯的合成	48
【实例四】异长叶烷酮的合成	50
【实例五】9-氧代异长叶烯的合成	52
【实例六】含氧律草烯衍生物的制备	53
【实例七】樟脑烯醇及其衍生物的制备	54
【实例八】乙酰基-别异长叶烯的合成	57
第二章 醇类香料	60
一、概述	60
二、醇类香料的合成路线	61
1. 卤代烃水解制备醇类	61

2. 由烯烃制备醇类.....	62
3. Prins 反应合成路线.....	64
4. 还原法制取醇类.....	65
5. 利用金属有机化合物制取醇类.....	70
三、合成实例.....	81
【实例一】檀香香料-2,3-二甲基-5-(取代环戊烯-1-基)-2-戊醇 的合成.....	81
【实例二】海狸香料-8-烯丙基-8-羟基-三环[5,2,1,0 <sup>2,6</sup> ]癸烷的 制备.....	85
【实例三】从苯乙烯合成 $\beta$ -苯乙醇.....	84
【实例四】叶醇的合成.....	86
【实例五】3-叔丁基-4-甲氧基环己基甲醇的制备.....	87
【实例六】柑青醇的合成.....	88
【实例七】叔烷基取代醇类香料的合成.....	89
【实例八】异构 1-烷基/烯基-2,2,4(2,4,4)-三甲基环戊基-1-醇 类香料的合成.....	90
【实例九】2-甲基-6-(4-甲基-3-环己烯基)-5-庚烯-2-醇的合成.....	92
【实例十】立体选择性合成叶醇及其衍生物(Z)-己-3-烯酸酯 类的制备.....	95

### 第三章 醛类和酮类香料..... 98

一、概述.....	98
二、醛、酮类香料的一般制法.....	98
1. 饱和脂肪醛类香料的合成.....	100
2. 不饱和脂肪醛类香料的合成.....	102
3. 应用 Diels-Alder 反应合成羰基类化合物.....	112
4. 应用 Kondakoff 反应制取 $\beta$ , $\gamma$ -不饱和酮类新香料.....	114
三、芳香族醛、酮类香料的合成.....	116
1. Reimer-Tiemann 反应制取芳香族醛类.....	116
2. Gattermann-Koch反应制取芳香族醛类.....	117
3. Gattermann反应合成芳香族醛类.....	117
4. Sommelet 反应合成芳香族醛类.....	118



6. Fries 重排反应合成芳香族酮类	119
6. Fridel-Crafts反应合成芳香族酮类	119
7. 相转移催化法制取醛类	120
<b>四、若干重要羰基类香料的合成</b>	<b>121</b>
1. 苯乙酮及其同系物	121
2. 兔耳草醛和铃兰醛的合成	122
3. 洋茉莉醛的合成	126
4. 新洋茉莉醛和胡椒基丙酮的合成	128
5. 香兰素的合成	130
6. 环己基酮类香料的合成	134
7. 紫罗兰酮类香料的合成	137
8. $\beta$ -突厥烯酮类香料的合成	139
9. 二氢茉莉酮的合成	142
<b>五、合成实例</b>	<b>143</b>
[实例一] $\alpha$ -戊基桂醛和 $\alpha$ -己基桂醛的合成	143
[实例二] 橙花酮的合成	145
[实例三] 乙酰基萘酮类香料的合成	146
[实例四] 2-羟基-3-烷基环戊-2-烯-1-酮的合成	149
[实例五] 从壬酸制取壬醛	152
[实例六] 香兰素的制造	154
[实例七] 顺式-E-巴豆酰基-三甲基环己烷类香料的合成	158
[实例八] 洋茉莉醛的新合成法	161
[实例九] 支链 $C_{13}$ -烯酮类香料的合成	163
[实例十] 邻-叔丁基环己酮的合成	165
[实例十一] 二氢茉莉酮的合成	167
[实例十二] $\alpha$ 和 $\beta$ -甜橙醛的合成	168
[实例十三] 1-丁酮基-3, 3-二甲基环己烷的合成	172
[实例十四] 选择性制备 $\beta$ -乙酰萘酮	173
[实例十五] 复盆子酮的合成	174
[实例十六] 3, 3-二甲基环己基甲基酮的合成	177
[实例十七] $\alpha$ -丁基桂醛和 $\alpha$ -戊基桂醛的合成(相转移催化法)	179
[实例十八] 2-链烯醛的制备	180

<b>第四章 腈类香料</b> .....	183
一、概述 .....	183
二、腈类香料化合物的合成途径 .....	183
1. 在分子中保持相同长途碳链的合成方法.....	183
2. 在分子中一个碳原子的增链.....	184
3. 在分子中二个碳原子的增链.....	185
4. 在分子中三个碳原子的增链.....	187
5. 以腈基取代乙酰基制取茛满腈类.....	188
6. 腈类化合物的其他制法.....	188
三、合成实例 .....	189
[实例一] 环烯腈的合成.....	189
[实例二] 从山苍子油制造柠檬腈.....	190
[实例三] 芳香族 $\alpha, \beta$ - 不饱和腈类香料的制备.....	192
[实例四] 1,1,4,4-四甲基烷烃腈四氢萘的合成.....	194
[实例五] 双环腈异构混合物的制备.....	196
[实例六] $\alpha, \beta$ -不饱和腈的合成.....	193
[实例七] 环己烯腈类香料的制造.....	198
<b>第五章 羧酸类、酯类及内酯类香料</b> .....	201
一、概述 .....	201
二、羧酸的制法 .....	202
1. 氧化法.....	202
2. 酯类或腈类的水解.....	203
3. 热解法制取羧酸.....	204
4. Grignard 反应制取羧酸.....	205
5. Perkin 反应制取羧酸.....	205
6. Knoevenagel 缩合反应法.....	206
7. Stobbe 缩合反应法.....	206
三、酯类的制法 .....	207
1. 直接酯化法.....	207

2. 酰化法制取酯类	207
3. 卤代烃与羧酸盐反应制取酯类	209
4. 交换反应制取酯类	209
5. Prins 反应制取酯类	210
6. 炔酯类香料的合成	211
四、内酯类的合成	213
1. $\gamma$ -内酯的制备	213
2. $\delta$ -内酯的制备	216
3. 香豆素的制造	220
五、合成实例	224
[实例一] 桂酸的制备	224
[实例二] $\Delta^2$ -壬烯酸的制备	225
[实例三] 乙酸三氯甲基苯原酯(结晶玫瑰)的制备	226
[实例四] 茉莉酮酸甲酯的合成	227
[实例五] 二氢氧化芳樟醇乙酸酯的 合成	232
[实例六] $\gamma$ -内酯的合成	234
[实例七] $\alpha, \beta$ -不饱和 $\delta$ -内酯类香料的合成	234
[实例八] $\gamma$ -茉莉内酯的合成	235
[实例九] 内酯类衍生物香料的合成	241
[实例十] “草莓酸”-2-甲基-2-戊烯酸的合成	242
[实例十一] 环烷基碳酸酯类香料的合成	245
[实例十二] $\delta$ -癸内酯和 $\delta$ -十二内酯的合成	247
[实例十三] “椰子醛”的制备	248
第六章 缩羰基类香料	251
一、概述	251
二、缩羰基类香料的制备	252
1. 直接缩合法	253
2. 原甲酸酯缩合法	254
3. 交换法	254
4. 环缩羰基类香料及混缩羰基类香料的制备	255

三、合成实例 .....	257
[实例一] 二乙缩柠檬醛的合成 .....	257
[实例二] 2-正丁基-4, 6-三甲基-1, 3-二氧噁烷的制备 .....	258
[实例三] 苹果酯的合成 .....	260
[实例四] 己二烯-2, 4-环缩醛的制备 .....	260
[实例五] 噁烷类香料的合成 .....	262
<b>第七章 醚类香料</b> .....	<b>265</b>
一、概述 .....	265
二、醚类化合物的制备 .....	265
1. 醇的脱水醚化 .....	265
2. 硫酸烷酯与酚类反应制取醚类 .....	266
3. 卤代烷烃与醇冷反应制取醚类 .....	266
4. 利用乙烯基烷基醚与醇类制取新的醚类 .....	267
5. 利用相转移催化反应制取醚类 .....	268
三、合成实例 .....	268
[实例一] $\beta$ -萘甲醚和 $\beta$ -萘乙醚的制造 .....	268
[实例二] 对-甲氧基苯基烯丙基醚类香料的合成 .....	269
[实例三] 正-己氧基二乙缩乙醛的制备 .....	270
[实例四] 2, 6-二甲基橙花醚的合成 .....	271
[实例五] 2, 4, 6-三溴代-3-甲基苯甲醚的制备 .....	272
[实例六] 4-甲基苯基-2-甲氧基乙基醚的合成 .....	274
[实例七] 乙基降龙脑基烷基醚类的制造 .....	276
[实例八] 6-乙基-3-苯基-5-氧杂三环[4, 2, 1, 0 <sup>3,7</sup> ] 壬烷的制备 .....	279
[实例九] 增香剂 $\beta$ -烷叉基苯乙醇酯类和醚类的合成 .....	281
[实例十] 从香紫苏醇合成龙涎类香料 .....	286
[实例十一] 增香剂一羟基龙脑基丁基醚的制造 .....	292
[实例十二] 1, 4-二甲氧基苯的合成 .....	293
<b>第八章 檀香、木香类香料</b> .....	<b>294</b>
一、概述 .....	294

二、檀香类香料的合成	295
1. 萜醇类化合物	295
2. 蒎烯及蒎烯衍生物类	298
3. 龙脑烯醇类	302
4. 檀香醇、檀香烯类	308
5. 其他檀香香料	311
三、木香类香料的合成	312
四、合成实例	315
[实例一] 3-甲基-5(2, 2, 3-三甲基环戊-3-烯基)戊醇-2 与 2-甲基-4(2, 2, 3-三甲基环戊-3-烯基)丁醇-1 的合成	315
[实例二] 降龙脑烯檀香香料的制备	319
[实例三] 甲酸长叶酯的合成	320
[实例四] 甲基柏木醚的制备	321
[实例五] 苯乙酸诺卜酯的合成	322
[实例六] 取代的 1-链炔烃基-环己醇类香料的合成	323
[实例七] 多环醇类香料的合成	324
[实例八] 双环[10, 1, 0] 十三-1-烷基烷基醚类香料的合成	326
[实例九] 氢化蒎满类香料的合成	328
[实例十] 乙酰化的三甲基环十二三烯香料的合成	330
[实例十一] 木香型香料—2, 2, 4-三甲基-1-苯基-3-戊醇的合成	331
<b>第九章 麝香类香料</b>	<b>334</b>
一、概述	334
二、麝香类化合物的合成	334
1. 大环麝香类化合物	335
2. 硝基麝香类化合物	347
3. 多环麝香类化合物	351
4. 其他类麝香香料	356
三、合成实例	358
[实例一] 从虫胶中桐酸合成大环十五酮	358
[实例二] 酮麝香的制造	360
[实例三] 佳乐麝香及其他异色满麝香的合成	362

[实例四] 麝香R-1的合成	366
[实例五] 酮醇缩合法制备大环十五酮	368
[实例六] 粉檀麝香的合成	369
[实例七] 从环十二酮衍生物制取大环十五内酯	371

2

## 第十章 杂环类和杂原子类香料 373

一、概述	373
二、五元杂环类香料	374
1. 呋喃类香料	376
2. 吡咯类香料	377
三、含有一个杂原子的五元环稠环类香料	379
四、吡唑、咪唑、噻唑类香料	381
五、六元杂环类香料	382
1. 吡啶类香料	382
2. 吡喃类香料	383
3. 噻啶类香料	388
4. 吡嗪类香料	389
六、含硫类香料	390
1. 香味特征	390
2. 含硫类香料的合成方法	391
七、含卤类香料	396
八、含硅类香料	396
1. 香气性质	396
2. 含硅类香料的合成方法	397
九、含硼类香料	399
十、合成实例	400
[实例一] $\alpha$ -取代烷叉基甲硫基醛类香料的合成	400
[实例二] $\alpha$ -取代羟基硫醇类和 $\alpha$ -酮基硫醇类香料的合成	401
[实例三] 取代噻唑类香料的合成	403
[实例四] 呋喃基烷基二硫醚类香料的合成与应用	406
[实例五] 2,2-二甲基-5-苯基-2(H)呋喃酮的合成	408

[实例六] 氧杂玫瑰醚的合成.....	410
[实例七] 2,3-二甲基吡嗪的合成.....	413
主要参考文献.....	415
[附录] 国外合成香料商品名与中英文通用名 称对照表 .....	416

## 结 论

随着人民物质生活和精神文明需要的增长,近代香精、香料用量在增加,使用范围在不断地扩大。除了在化妆品、香皂、食品、烟草、酒类、软饮料、冷饮、罐头和医药方面的传统用途外,近年来还发展到杀虫剂、消毒剂、洗涤用品、卫生用品、盥洗用品、香波、织物调理剂、空气清新剂、冰箱祛臭剂、橡胶制品、塑料制品、皮革制品、纺织品、涂料、油墨、纸张、唱片、运动器材等等的加香。在食用方面,随着微量香味成分剖析和合成技术的提高,已可配制出肉类、鸡鸭类、蔬菜类、水果类、坚果类、奶制品类、可可和咖啡类等各色风味香精,并已用于快速食品、罐头食品、低脂食品、低热食品、电视快餐、微波炉食品之中,从而使这些食品的香和味可与天然食品媲美。

香精、香料的特点是品种多,质量要求高,涉及面广,经济效益高。回顾七十年代初期,全世界香精、香料的年销售额不过10亿美元,而到了八十年代末,年销售额达到了80亿美元。由此可见,近代香精、香料业已属于世界上增长速度最快的产业之一。

精细有机化学工业的发展,以及日化与食用两大类香精配方中对各种香气、香味特征的合成香料的大量需求,促进了合成香料工业的飞速发展。据统计,五十年代时,世界上合成香料不超过500个品种。到七十年代时,就增加到3000种,



而目前则已发展到 6000 种以上。与天然香料比较,合成香料的价格低廉、货源充沛、品质稳定。如今世界上合成香料的年产量已达 10 万 t 以上,而且还以年增长率 5~7% 的速度递增。因而,许多发达国家,如美国、法国、德国、瑞士、英国、荷兰、日本等都十分重视对合成香料工业的投资、科研和开发,出现了剧烈竞争的局面。

要使合成香料日新月异,不断推陈出新,主要从以下几方面来考虑:

(1) 利用价廉而充沛的天然和化工资源。譬如天然松节油的资源十分丰富,英国 BBA 公司在 1976 年首先建成一年处理  $\beta$ -蒎烯 4000 t 的合成香料工厂,除了大量生产香茅醛、羟基香茅醛、柠檬醛、香叶醇、芳樟醇、紫罗兰酮等香料外,还同时联产药物维生素 A、维生素 E 及昆虫激素等数十个产品;又如美国 SCM Glidco 公司突破了以  $\alpha$ -蒎烯直接合成单萜类香料的技术关键,投资 2900 万美元,于 1982 年将年处理  $\alpha$ -蒎烯 13600 t 的系列单萜类香料工厂投入了大规模生产。

(2) 利用某种化学反应。例如从七十年代以来,Diels-Alder 反应受到香料业的特殊青睐,它被广泛地用来合成一系列新型香料。如令人喜爱的流行青滋香气香料女贞醛、柑青醛就是由 2-甲基戊二烯-1,3 或月桂烯与相应的脂肪醛加成而得;又如具有飘逸、优雅铃兰花香韵的新铃兰醛,就可以用月桂烯醇与丙烯醛经 Diels-Alder 反应制得;还有象圆柚酮、龙涎醚、檀香醇、甜橙醛等珍贵香料,则可利用 Wittig 反应去制取;再如在日化、食用香精中极为重要的香原料—叶醇、麦芽酚、突厥酮及各种硫醇类香料,Grignard 反应在它们的合成工艺中起着关键作用。

(3) 选用合适的催化剂来发展产品、降低成本。这方面