

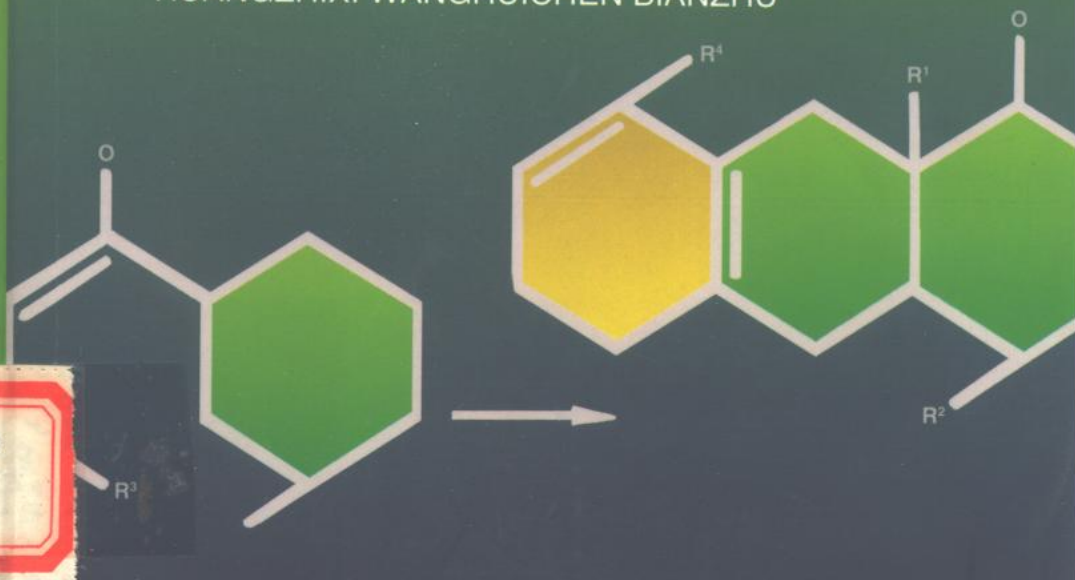
R H CH CH OH OR R CH R R H H H CH CH

黄致喜 王慧辰 编著

萆类香料化学

TIELEI XIANGLIAO HUAXUE

HUANGZHIXI WANGHUICHEN BIANZHU



中国轻工业出版社

ZHONGGUO QINGGONGYE CHUBANSHE

DP35/119
化学工业出版社

萜类香料化学

黄致喜 王慧辰 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

萜类香料化学/黄致喜,王慧辰编著. —北京:中国轻工业出版社,1999.4

ISBN 7-5019-2275-6

I. 萜… II. ①黄… ②王… III. 萜类化合物-香料-化学
IV. TQ654

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第24902号

责任编辑: 劳国强 责任终审: 滕炎福 封面设计: 张歌明
版式设计: 智苏亚 责任校对: 方敏 责任监印: 徐肇华

*

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: 三河市宏达印刷厂

经销: 各地新华书店

版次: 1999年4月第1版 1999年4月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 14.25

字数: 368千字 印数: 1-3000

书号: ISBN 7-5019-2275-6/TQ·154 定价: 40.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

萜类香料在香料工业中不论在品种、数量或用途等方面一直占有相当重要的地位。我国拥有丰富的天然香料资源,由此提取的精油等加工制品是各种萜类化合物的重要源泉。有的可从精油中通过物理或化学方法分离后直接使用,有的可经过结构改造而衍生出各种新结构的香料。此外,石油化工工业的发展也为萜类香料的全合成提供了另一重要途径。

为适应香料科研和生产的需要,作者利用工作中收集积累的资料编写此书;所用资料主要为60年代以来的有关论文、专利等,以期内容有一定的时代特征。但各种资料毕竟浩如烟海,难以概全,因此本书内容可能只是一个侧面。

本书内容根据萜类化合物的分类,主要分单萜类和倍半萜类及少数二萜类三部分;并按分子结构分无环、单环、双环、三环序列。书中标题化合物选列了自然界存在、较为重要或有一定独立性的化合物,与之相关或衍生的香料化合物均挂靠其下论述之。

本书最后附有萜类香料英文商品名和对应的化学名或惯用名,以及有关的物理常数等一览,以供参考。

由于作者水平所限,书中内容错误不妥之处自属难免,尚祈专家、读者批评指正,不胜感谢。

本书编写过程中承瞿濂宏女士协助整理缮写,顺致谢忱。

目 录

绪 言	(1)
-----	-----

第一部分 单 萜 类

第一章 无环单萜类	(5)
一、萜烯类	(6)
1. 月桂烯	(6)
2. 罗勒烯	(10)
3. 别罗勒烯	(18)
4. 二氢月桂烯	(22)
二、醇类	(25)
1. 二氢月桂烯醇	(25)
2. 香茅醇	(26)
3. 香叶醇和橙花醇	(30)
4. 芳樟醇	(34)
5. 硫代香叶醇	(41)
6. 月桂烯醇	(42)
7. 薰衣草醇	(43)
三、醛和酮类	(46)
1. 柠檬醛	(46)
2. 香茅醛	(54)
3. 羟基香茅醛	(57)
4. 万寿菊酮	(60)

5. 蒎酮·····	(61)
参考文献·····	(62)
第二章 单环单萜类 ·····	(71)
一、萜烯类·····	(73)
1. 苧烯·····	(73)
2. 松油烯·····	(84)
3. 异松油烯·····	(86)
4. 水芹烯·····	(87)
二、醇类·····	(88)
1. 薄荷醇·····	(88)
2. 松油醇·····	(104)
3. 香芹醇·····	(110)
4. 紫苏醇·····	(112)
5. 胡薄荷醇·····	(114)
6. 异胡薄荷醇·····	(115)
7. 水芹醇·····	(115)
8. 香芹薄荷醇·····	(116)
三、醛和酮类·····	(117)
1. 水芹醛·····	(117)
2. 紫苏醛·····	(118)
3. 1-对萜烯-9-醛·····	(119)
4. 薄荷酮·····	(121)
5. 香芹酮·····	(125)
6. 二氢香芹酮·····	(129)
7. 胡椒酮·····	(130)
8. 胡椒烯酮·····	(131)
9. 胡薄荷酮·····	(132)
参考文献·····	(134)
第三章 氧化物(环醚类)、内酯 ·····	(144)

1. 1,8-桉叶素·····	(144)
2. 1,4-桉叶素·····	(145)
3. 玫瑰醚·····	(146)
4. 橙花醚·····	(158)
5. 氧化芳樟醇·····	(161)
6. 紫丁香醇·····	(163)
7. 玫瑰呋喃·····	(165)
8. 椴梲内酯·····	(168)
9. 薄荷呋喃·····	(171)
参考文献·····	(174)
第四章 环香叶烯衍生物·····	(178)
1. 环柠檬醛·····	(178)
2. 藏红花醛·····	(182)
3. 紫罗兰酮·····	(184)
4. 茶螺烷·····	(198)
5. 大柱三烯及其衍生物·····	(206)
6. 甲基紫罗兰酮类·····	(212)
7. 鸢尾酮·····	(215)
8. β -突厥烯酮和突厥酮·····	(224)
参考文献·····	(241)
第五章 双环单萜类·····	(252)
一、蒾烯及相关化合物·····	(253)
1. 蒾烯·····	(253)
2. 松香芹醇·····	(269)
3. 桃金娘烯醇·····	(272)
4. 马鞭草烯醇·····	(273)
二、苈烯及相关化合物·····	(273)
1. 苈烯·····	(273)
2. 日菊醇·····	(284)

3. 龙脑和异龙脑·····	(284)
三、萜烯及其衍生物·····	(288)
1. 萜烯·····	(288)
2. 4-羟甲基-2-萜烯·····	(289)
3. 4-乙酰基-2-萜烯·····	(291)
4. 3,4-环氧萜烷·····	(293)
四、其他双环单萜化合物·····	(297)
1. 葑醇·····	(297)
2. 桉烯·····	(298)
3. 葑酮·····	(299)
参考文献·····	(300)

第二部分 倍半萜类及二萜类

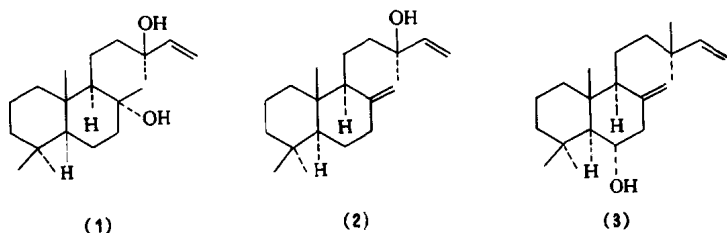
第六章 倍半萜类香料·····	(311)
1. 金合欢烯·····	(312)
2. 橙花叔醇·····	(314)
3. 金合欢醇·····	(316)
4. 甜橙醛·····	(318)
5. 红没药烯·····	(323)
6. 红没药醇·····	(329)
7. 澳檀醇·····	(330)
8. 日榧醇·····	(333)
9. 榄香醇·····	(335)
10. 葎草烯·····	(338)
11. 桉叶醇·····	(339)
12. 圆柚酮·····	(340)
13. 石竹烯·····	(346)
14. 胡萝卜醇·····	(350)
15. 檀香醇·····	(352)

16. 岩兰草酮·····	(361)
17. 香柠檬烯·····	(365)
18. 柏木醇·····	(369)
19. 广藿香醇·····	(374)
20. 长叶烯·····	(381)
参考文献·····	(385)
第七章 二萜化合物 ·····	(395)
1. 植醇和异植醇·····	(397)
2. 香叶基芳樟醇·····	(398)
3. 香紫苏醇·····	(400)
4. 松香酸·····	(403)
5. 冷杉醇·····	(405)
6. 泪杉醇·····	(405)
7. 顺/反刺柏酸甲酯·····	(406)
8. 左旋海松酸·····	(408)
9. 降龙涎醚自紫罗兰酮等的合成·····	(409)
参考文献·····	(417)
附录 萜类香料商品一览 ·····	(419)

绪 言

早在19世纪, 化学家们在精油研究中已发现其中含有由通式为 $(C_5H_8)_n$ 及其含氧衍生物组成的挥发性物质, 其碳原子骨架就是由 n 个异戊二烯(C_5H_8)的单元组成, 其中多数为头尾相接, 但也有例外。根据这一特点, 萜类化学的先驱者O. Wallach于1887年提出了所谓“异戊二烯规律”, 并把具有两个异戊二烯单元($n=2$)的化合物称为单萜烯(monoterpene), $n=3$ 的称倍半萜烯(sesquiterpene), 并以此类推而有二萜(diterpene)、三萜(triterpene)直至多萜(polyterpene); 由此衍生的醇类、醛类、酮类、酯类、醚类、氧化物等统称为萜类化合物。有些高分子萜类化合物如类胡萝卜素在植物体内因生物降解而生成的代谢产物, 其分子中碳原子数并不符合上述规律, 但它们仍属萜类化合物范畴而称“降类异戊二烯”(nor-isoprenoid)。如从红茶中鉴定出的269种香味化合物中, 约有10%为具有 $C_9 \sim C_{13}$ 的化合物。这方面紫罗兰酮类便是一个典型的例子。由于香料均有一定的挥发性, 因此萜类香料以单萜类和倍半萜类为主, 属二萜类的是极个别的, 如植醇、异植醇以及茉莉精油中的香叶基芳樟醇等, 它们的香气淡薄, 有良好的定香作用。另外也有一些二萜化合物如香紫苏醇(sclareol)(1)、泪杉醇(manool)(2)和落叶松醇(larixol)(3)等可用作制取龙涎香香料的原料。

精油是从芳香植物的花、果、皮、叶、木、根、茎、籽等不同部位借水蒸气蒸馏、溶剂浸提(包括超临界二氧化碳萃取)和压榨等物理方法制取的有一定挥发性和特征香气的油状物, 它是一个组分

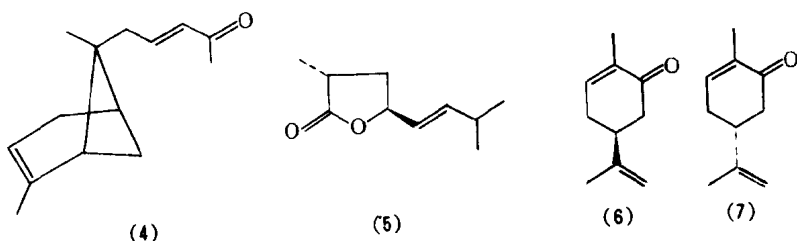


较复杂的混合物,是萜类香料的重要来源。不少精油如玫瑰油、薰衣草油等可直接用于香精;也有不少精油可用物理的或化学的方法从中单离出某种含量较多的成分后使用,如从薄荷油中经冷冻结晶析离出薄荷脑;或将单离物经结构改造而成新的香料,习称半合成香料,如从香茅油中单离出香茅醛后再制成羟基香茅醛。这种利用不同化学反应制得的半合成香料是近代萜类香料的重要开发途径,已占有相当重要的地位。

近代分析仪器和分析技术的进步,加速了精油成分分析和精油化学的发展,使人们对各种精油的认识不断深化,也为精油的人工配制提供了宝贵的信息。各种层析方法、精密减压分馏、同时萃取蒸馏法(Simultaneous Extraction and Distillation,简称SED),以及近年来采用的活体顶空分析法等,已成为当前精油成分分离和定性、定量的重要手段。各种光谱分析法的应用大大加速了精油中未知成分的结构鉴定。GC-嗅闻分析(GC-sniffing analysis)和芳香提取物稀释分析法(Aroma Extract Dilution Analysis,简称AEDA),提高了对精油中个别有重要嗅感作用分子的识别能力,并进一步单离鉴定;手性香料对映体有择气相分析(Enantioselective GC analysis of chiral flavor and fragrance chemicals)已成为测定手性分子构型的重要手段。降- α -反香柠檬烯酮(nor- α -trans-Bergamotenone)(4)从檀香油中的发现、存在于椴桉(木瓜)中的椴桉内酯(marmelolactone)(5)构型

的测定,均有赖于这类技术的应用。

自然界存在的萜类化合物除众多的烯烃外,大多属醇、醛、酮、酯、内酯、醚等化合物,另外还有不少含量较微有特征香味的含杂原子化合物。它们的化学性活泼,极易发生自氧化、异构、重排、环化、聚合等反应。由于萜类化合物大多有光学活性,从嗅感特性来说还应注意研究对象的分子构型,因为不同的光学异构体或顺、反异构体的香气往往有明显差异,如*d*-香芹酮(6)有葛缕子样香气,而*l*-香芹酮(7)才有留兰香香气。因此,在合成一种所需对映体分子时,常常需要去寻找一种适当的手性原料,例如从(-)-顺-蒎烷可通过2,6-二甲基-2,7-辛二烯合成(+)-香茅醇,从(+)-顺-蒎烷得(-)-香茅醇。



香茅油、山苍子油、松节油、芳樟油、柏木油、柑橘油和薄荷油等历来是萜类香料生产的重要原料,其中尤以松节油的开发利用占有相当重要的地位,其规模之大、品种之多不可等闲视之。不少精油中的倍半萜化合物的利用也已受到重视,并由此开发出了一批名贵的香料,其中一些重要的倍半萜香料如檀香醇等至今尚缺少能在工业上生产的合成方法;但一系列代用品的出现,以及檀香型香料分子和结构之间关系的研究为萜类香料化学的发展作出了贡献。与此同时,石油化工原料的开发为萜类香料的合成开辟了新的途径。当前利用乙炔、丙酮路线,异戊二烯路线和异丁烯、甲醛、丙酮路线合成的芳樟醇产量近5 000t/年。这方面的成就大大缓解了对天然原料的需求。

萜类香料化学的发展,得助于有机化学的进步。各种有机反应和新试剂的应用,大大改进或简化了原来的经典方法,并成功地在科研或生产中应用;如硼氢化、氢甲酰化、Wittig反应、Carroll反应、Normant反应、光氧化等;相转移催化剂的应用加快了反应速度,提高了得率;手性催化剂如BINAP的应用,使薄荷脑从月桂烯的立体选择合成实现了工业化。当然,有机化学家在萜类香料工作中的成就,从过去到现在也为天然有机化学的发展作出了很大的贡献。

萜类化合物结构多样,有的也较复杂,如全部用化学命名颇感累赘,所以习惯上常用俗名,其中不少乃取自其精油来源,如香茅醛得自香茅油,柠檬醛得自柠檬草油,柏木脑得自柏木油等;也有大量的出自外文名的谐音,如蒎烯得自pinene,萜烯得自carene等。除此之外,也有大量的萜类香料有各公司的商品名,本书最后的附录可供读者参考。

第一部分 单 萜 类

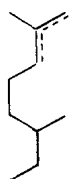
单萜类化合物在天然产物中占有重要地位,除了单萜烯外,还有许多具有不同官能团的化合物,如醇类、醛类、酮类、醚类以及含硫化合物等。其中不少具有不同的愉快香气,在香料工业中被广泛使用。香茅油(*Citronella oil*)、山苍子油(*Litsea cubeba oil*)、柠檬草油(*Lemongrass oil*)、芳油(*Ho oil*)、玫瑰木油(*Bois de rose oil*)、桉叶油(*Eucalyptus oil*)、薄荷油(*Peppermint oil*)等是多种重要单萜香料的源泉。从这些油中,人们可以通过物理的方法如分馏、结晶等,或化学的方法如醛的亚硫酸氢钠加成等达到单离所需化合物的目的。由于精油生产在很大程度上受自然条件的限制,因此其产量、质量、价格等常有波动;另一方面,由于石油化学工业的发展和医药工业的需要,在50年代开始已有了从乙炔、丙酮为原料合成脱氢芳樟醇的工业生产;之后又分别利用松节油、异戊二烯、异丁烯为原料生产重要单萜类化合物。其中以用于医药工业的芳樟醇和柠檬醛(合成维生素E和维生素A、维生素D)规模最大。

单萜类化合物根据结构可分为无环(acyclic)、单环(mono-cyclic)和双环(bicyclic)三大类,下面即按此分别论述。

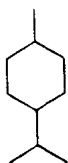
第一章 无环单萜类

不少重要单萜香料属于这一类,大多具有2,6-二甲基辛

烷(1)的骨架,它的末端偕二甲基处均有一个烯键;但过去用化学降解法测定结构时,曾认为这一烯键可能属异丙烯基和亚异丙基两种形式(α -和 β -型)存在,随着科学技术的进步,红外光谱证明了主要是以亚异丙基存在。



(1)



(2)

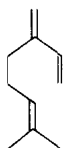


(3)

一般说来,无环单萜易于环化,或生成对蒎烷(2)骨架衍生物或生成有2,6,6-三甲基环己烷骨架(3)的衍生物。

一、萜烯类

1. 月桂烯(Myrcene)(7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛二烯)($C_{10}H_{16}$)(4)



(4)

月桂烯存在于月桂油(Bay oil)、马鞭草油(Verbena oil)、忽布油(Hop oil)等精油中。近年来在我国吉林的黄柏(*Phellodendron amurense*)油中发现其含量高达80%。

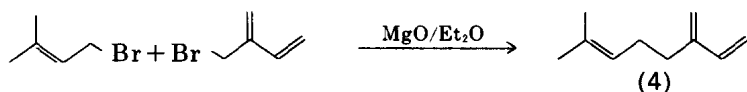
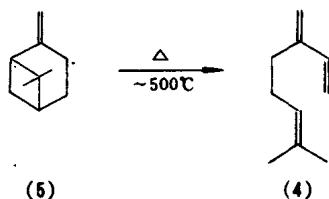
月桂烯沸点 $166 \sim 168^\circ\text{C}/101.3\text{kPa}$, $d^{15}_4 0.8013$, $n^{20}_D 1.4700$ 。

月桂烯具有三个双键,其中两个为共轭,存放过久容易聚合,但可加BHA和BHT等抗氧剂抑制之。

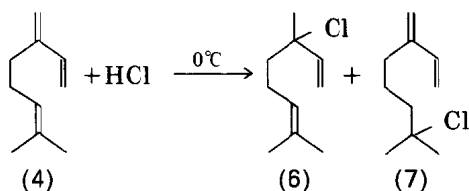
月桂烯在工业上主要是用 β -蒎烯(5)裂解制得的,温度为 500°C 左右,平均滞留时间 $0.02 \sim 0.04\text{s}$,得率良好^[1~4]。

近十多年来也有利用异戊二烯在碱金属或胺类催化下使

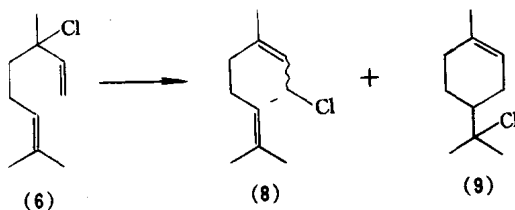
之头尾相接的二聚化反应来制备^[4a],但得率不高;罗马尼亚一专利则利用异戊二烯的溴化物偶合而得月桂烯,得率40%^[5]。



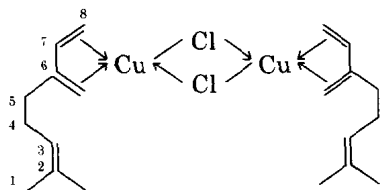
50年代起,它主要用于芳樟醇、香叶醇和橙花醇的生产:月桂烯首先和等摩尔的氯化氢气体低温下加成(0°C)生成芳樟基氯(6)和月桂烯基氯(7)的混合物。



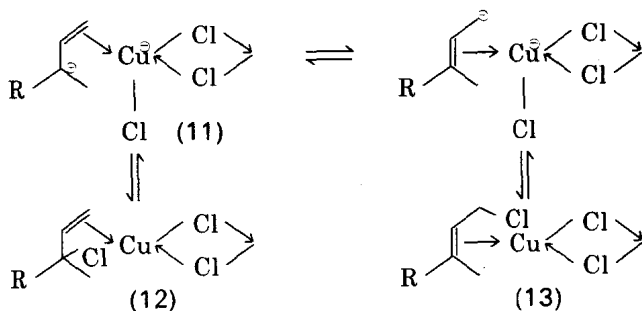
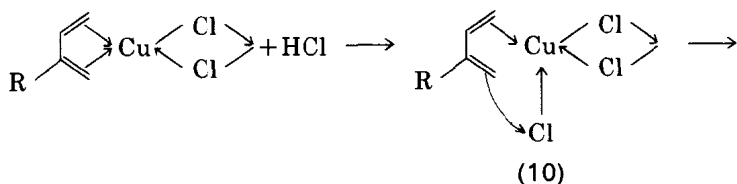
芳樟基氯在HCl存在下会产生烯丙基重排和环化,同时生成香叶基氯和橙花基氯(8),以及松油基氯(9),结果所得的反应产物中含7为25%、8为45%、9为30%。如加成时有氯化亚铜存在,则香叶基氯和橙花基氯的得率较高,而月桂烯基氯则不到1%。这是由于氯化亚铜能加速月桂烯端末共轭烯键上HCl之加成,同时也利于芳樟基氯异构为香叶基氯和橙花基氯,而不致环化成松油基氯。



关于氯化亚铜的作用, Ansari作了这样解释^[6]: 烯键与金属络合的能力一般是随着烯键上取代基的增加而减小。铜与月桂烯末端C₇~C₈乙烯键一旦接触后, 就再与相邻C₆处外向的亚甲基键合而稳定。如果这个络合物碰到氯化氢分子, 那么后者的氯原子即可与铜原子之间产生强的配位(Coordination), 从而首先取代键合较弱的外向次甲基双键, 生成(10), 然后质子加上双键生成



离子结构(11), 氯离子从铜转移而产生(12), (与13平衡)。也有认为反应温度较高有利于13的生成。



(R为月桂烯分子其余部分)

萜基氯生成后接着就可与有机酸钠(常用的是乙酸钠)反应, 然后水解而得萜醇。萜基氯与有机酸钠的反应可按不同的反应机