

# 香料化学 与 工艺学

——天然、合成、调合香料

何坚 孙宝国 编著

化学工业出版社

# 香料化学与工艺学

## ——天然、合成、调合香料

何坚 孙宝国 编著

化学工业出版社  
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:天然、合成、调合香料/何坚,孙宝国  
编著. —北京:化学工业出版社,1995.7

ISBN 7-5025-1547-X

I. 香… I. ①何…②孙… III. ①天然香料-化学-生  
产工艺②合成香料-化学-生产工艺 IV. TQ65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 09070 号

---

出版发行 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长:俸培宗 总编辑:蔡剑秋

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京市昌平长城印刷厂

装 订 三河市前程装订厂

版 次 1995 年 10 月第 1 版

印 次 1995 年 10 月第 1 次印刷

开 本 850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub>

印 张 20<sup>3</sup>/<sub>4</sub>

字 数 591 千字

印 数 1—5000

定 价 28.00 元

## 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、合成香料和调合香料三个方面。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、安全管理和主要用途均作了介绍。对香料的检验、香料的毒理、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。全书共 16 章,其中第 1~7 章、15、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

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
第一节 香料、香精及其分类 .....	1
第二节 香料的生产 .....	3
第三节 香气与分子结构的关系 .....	18
第四节 香料工业发展概况 .....	22
第五节 香料工业在国民经济中的作用 .....	26
<b>第二章 天然香料</b> .....	28
第一节 动物性天然香料 .....	28
第二节 植物性天然香料 .....	32
第三节 水蒸气蒸馏法生产精油 .....	42
第四节 浸提法生产浸膏、酊剂 .....	64
第五节 压榨法生产精油 .....	80
第六节 吸收法生产香脂 .....	87
<b>第三章 烃及其卤代物香料</b> .....	91
第一节 萜烯类香料 .....	91
第二节 芳烃及卤代芳烃香料 .....	101
第三节 烃类香料合成实验 .....	104
<b>第四章 酚及醚类香料</b> .....	106
第一节 酚、醚的性质及制法 .....	106
第二节 酚类及其衍生物香料 .....	109
第三节 醚类香料 .....	126
第四节 酚、醚类香料合成实验 .....	138
<b>第五章 醛类香料</b> .....	141
第一节 醛的通性及一般制法 .....	141
第二节 脂肪族醛类香料 .....	147
第三节 芳香族醛类香料 .....	158
第四节 萜醛类香料 .....	179

第五节	其它醛类香料 .....	184
第六节	醛类香料合成实验 .....	188
<b>第六章</b>	<b>酮类香料 .....</b>	<b>192</b>
第一节	酮的通性及一般制法 .....	192
第二节	脂肪族酮类香料 .....	196
第三节	芳香族酮类香料 .....	203
第四节	萜酮类香料 .....	211
第五节	其它酮类香料 .....	217
第六节	酮类香料合成实验 .....	232
<b>第七章</b>	<b>缩羰基类香料 .....</b>	<b>236</b>
第一节	缩醛类香料 .....	236
第二节	缩酮类香料 .....	252
第三节	缩醛、缩酮香料合成实验 .....	260
<b>第八章</b>	<b>醇类香料 .....</b>	<b>263</b>
第一节	醇的通性及一般制法 .....	263
第二节	脂肪族醇类香料 .....	269
第三节	芳香族醇类香料 .....	276
第四节	萜醇类香料 .....	287
第五节	其它醇类香料 .....	307
第六节	醇类香料合成实验 .....	308
<b>第九章</b>	<b>酸类香料 .....</b>	<b>311</b>
第一节	酸的通性及一般制法 .....	311
第二节	脂肪族酸类香料 .....	317
第三节	芳香族酸类香料 .....	332
第四节	酸类香料合成实验 .....	337
<b>第十章</b>	<b>酯类香料 .....</b>	<b>340</b>
第一节	酯的通性及一般制法 .....	340
第二节	脂肪族酸酯类香料 .....	344
第三节	芳香族酸酯类香料 .....	387
第四节	其它酯类香料 .....	410
第五节	酯类香料合成实验 .....	418
<b>第十一章</b>	<b>内酯类香料 .....</b>	<b>421</b>
第一节	内酯的定义、分类及制法 .....	421

第二节	内酯类香料 .....	426
第三节	内酯类香料合成实验 .....	438
<b>第十二章</b>	<b>含氮、含硫类香料 .....</b>	<b>443</b>
第一节	邻氨基苯甲酸酯类香料 .....	443
第二节	腈类香料 .....	448
第三节	硫醇类香料 .....	456
第四节	硫醚类香料 .....	464
第五节	其它含氮、含硫香料 .....	471
第六节	含氮、含硫香料合成实验 .....	475
<b>第十三章</b>	<b>杂环香料 .....</b>	<b>478</b>
第一节	咪喃类香料 .....	478
第二节	噻吩类香料 .....	491
第三节	噻唑类香料 .....	495
第四节	吡咯类香料 .....	501
第五节	吡啶类香料 .....	507
第六节	吡嗪类香料 .....	515
第七节	吡啶类香料 .....	525
第八节	喹啉和喹喔啉类香料 .....	531
第九节	杂环类香料合成实验 .....	536
<b>第十四章</b>	<b>合成麝香 .....</b>	<b>540</b>
第一节	硝基类合成麝香 .....	540
第二节	大环酮麝香 .....	550
第三节	大环内酯麝香 .....	560
第四节	多环麝香 .....	572
第五节	合成麝香的合成实验 .....	583
<b>第十五章</b>	<b>香料的检验 .....</b>	<b>588</b>
第一节	试样的制备 .....	588
第二节	香气、香味和色泽的鉴定 .....	589
第三节	物理常数的测定 .....	590
第四节	化学常数的测定 .....	598
第五节	毒性及管理 .....	607
<b>第十六章</b>	<b>香料的应用 .....</b>	<b>623</b>
第一节	香气的分类和香气的强度 .....	624

第二节	香精的分类和应用 .....	629
第三节	香精的组成 .....	631
第四节	香精的配制 .....	637
附录	香精配方例 .....	640
主要参考文献	.....	654

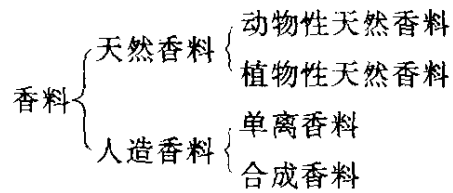


# 第一章 绪 论

## 第一节 香料、香精及其分类

### 一、香料及分类

香料(Perfume)是一种能被嗅觉嗅出香气或味觉尝出香味的物质,是配制香精的原料。香料是精细化学品的重要组成部分,它是由天然香料、合成香料和单离香料 3 个部分组成。其分类可以简要列表如下。



(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、海狸香和龙涎香 4 种。

(2)植物性天然香料(Fiora natural perfume) 植物性天然香料是用芳香植物的花、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、香树脂和净油等,例如玫瑰油、茉莉浸膏、香荚兰酊、白兰香脂、吐鲁香树脂、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。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,俗名为薄荷脑。再如,在山苍籽油中含有 80%左右的柠檬醛,用精密分馏的方法可得到粗柠檬醛,然后用亚硫酸氢钠法进行纯化,即可得到精制的柠檬醛,这种柠檬醛即为单离香料。由于从天然精油中分离出来的单离香料,绝大多数用有机合成的方法可合成出

来,因此,单离香料与合成香料,除来源不同外,并无结构上的本质区别。

(4)合成香料(Synthetic perfume) 通过化学合成的方法制取的香料化合物称为合成香料。目前世界上合成香料已达 5000 多种,常用的产品有 400 多种。合成香料工业已成为精细有机化工的重要组成部分。

合成香料的分类方法主要有两种:一种是按官能团分类,另一种是按碳原子骨架分类。前联邦德国香料公司 1979 年对 740 种合成香料按官能团分类的统计情况简介如下。

合成香料种类	分子中官能团	占百分比
酮类香料	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}- \end{array}$	29.9
醇类香料	$-\text{OH}$	22.4
酯、内酯类香料	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	19.1
醛类香料	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	9.4
烃类香料	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$	4.6
醚类香料	$-\text{O}-$	4.4
腈类香料	$-\text{CN}$	4.3
其它香料	$—$	5.9

按碳原子骨架分类大体情况简介如下。

(a)萜烯类。萜烯、萜醇、萜醛、萜酮、萜酯。

(b)芳香族。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、硫醚类、硫醇类、硫酯类、吡嗪类、呋喃类、噻唑类、噻吩类、吡咯类、吡啶类、喹啉类。

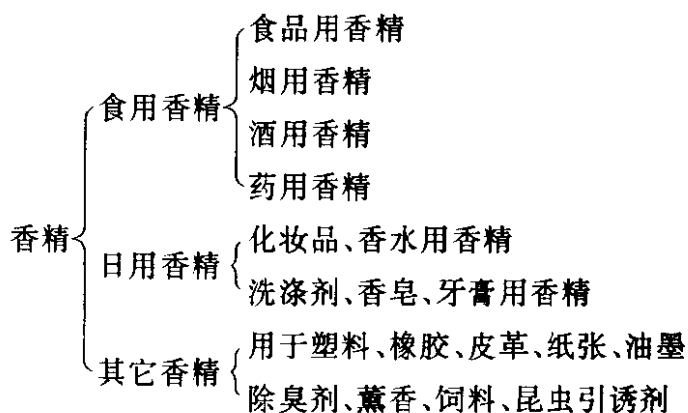
(e)合成麝香类。硝基麝香、大环酮类麝香、大环内酯类麝香、茛满型和萘满型等多环麝香。

## 二、香精及其应用分类

香精(Perfume compound) 亦称调合香料,是一种由人工调配出

来的含有两种以上香料的混合物。它们具有一定的香型,调合比例常用质量百分比表示。天然香料及合成香料由于它们的香气香味比较单调,多数都不能单独直接使用,而是将香料调配成香精以后,才用于加香产品中。

按香精的用途,其分类可以简单表述如下。



## 第二节 香料的生产

### 一、合成香料的生产

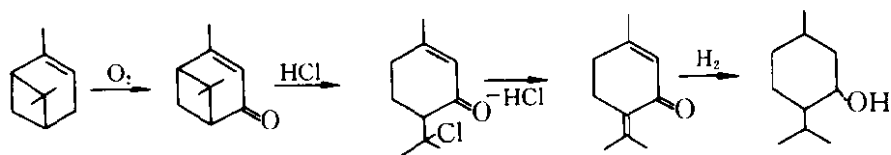
随着人们生活水平的提高,仅仅使用天然香料已经不能满足需要,于是开始研究用有机合成的方法,生产物美、价廉、产量大的合成香料。随着科学技术水平不断提高,生产工艺逐步完善,合成香料品种迅速增加。据统计,50年代合成香料约有300个品种,60年代为750个,70年代达到3100个,目前已超过5000个品种。

#### 1. 生产原料

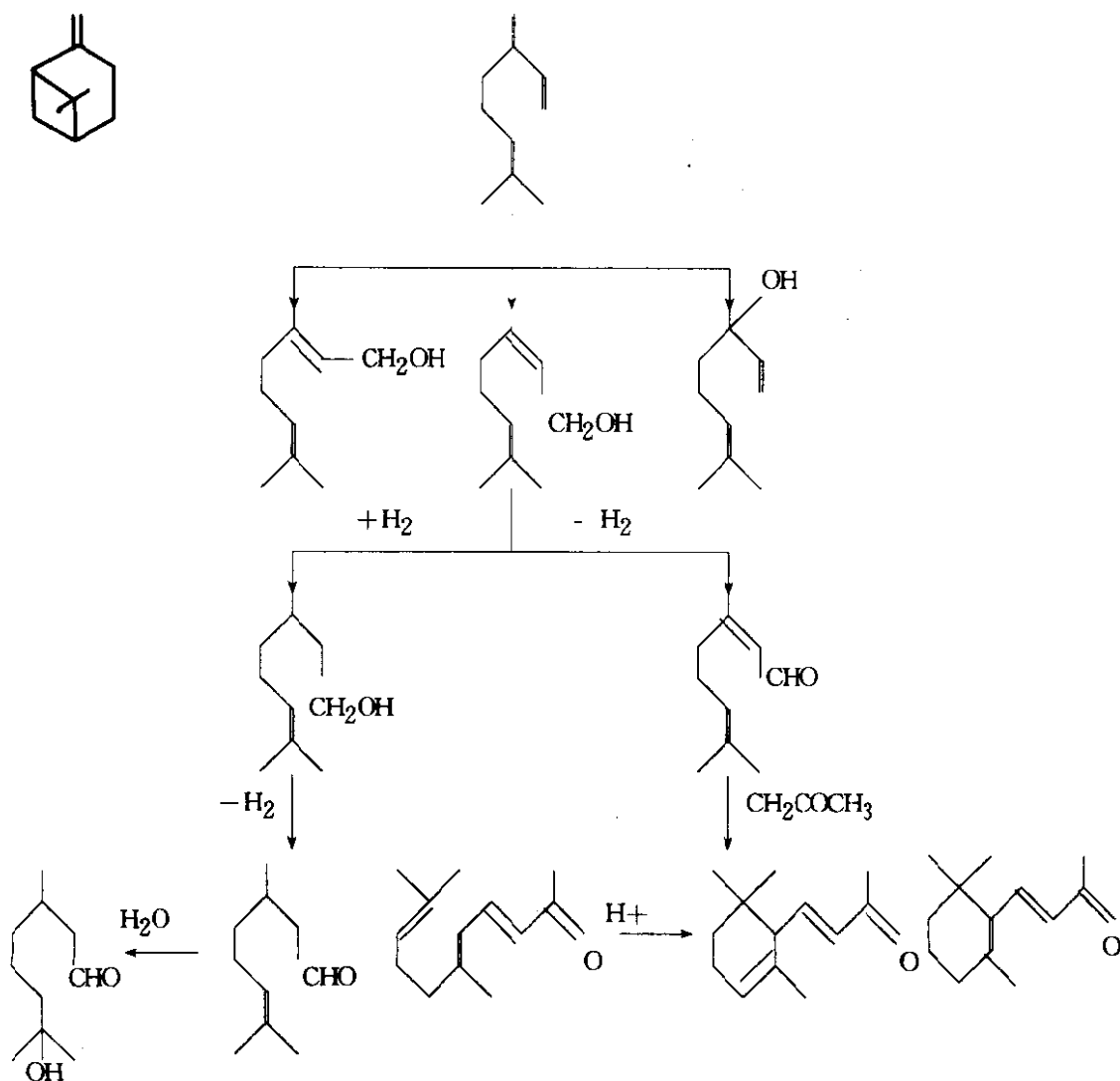
合成香料生产所用原料非常丰富,很多农林加工产品、煤化工产品和石油化工产品均可作为合成香料的生产原料。

(1)用农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。70年前开始用有机合成的方法,将单体加工成价值更高的衍生物。例如,将从丁香油中分离出来的丁香酚加工成香兰素。到目前,已能用从很多农林产品中得到的精油和油脂为原料,生产出大量的合成香料。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。

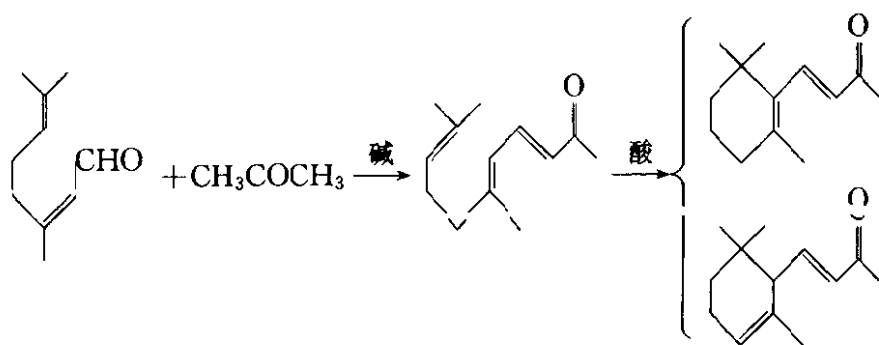
(a) 松节油。由松树松脂或松根明子,用水蒸气蒸馏法可制得松节油。松节油的主要成公是萜烯类化合物,其中  $\alpha$ -蒎烯约占 60%, $\beta$ -蒎烯为 30%左右。 $\alpha$ -蒎烯用空气氧化生成马鞭烯酮,用氯化氢处理,再脱掉氯化氢后得到胡椒烯酮,加氢后可制成薄荷醇。



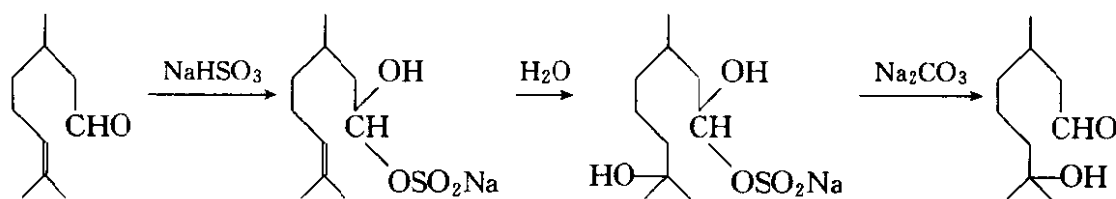
在工业上首先成功的萜类香料合成路线是以  $\beta$ -蒎烯为原料的。 $\beta$ -蒎烯在  $600^{\circ}\text{C}$ 左右通过反应管热解开环可得到月桂烯,其得率高达 90%。从月桂烯出发,可以合成出橙花醇、芳樟醇、香茅醇、柠檬醛、香茅醛、羟基香茅醛和紫罗兰酮等一系列合成香料。



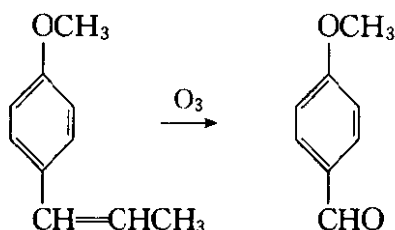
(b)山苍子油。山苍子树的果实经水蒸气蒸馏可得山苍子油。它的主要成分是柠檬醛,含量约 70~80%。从山苍子油中单离出来的柠檬醛是一种很重要的香料原料。如果将柠檬醛与丙酮作用,得假性紫罗兰酮,在浓硫酸存在下经环合可得具有优美紫罗兰香气的  $\alpha$ -紫罗兰酮和  $\beta$ -紫罗兰酮。



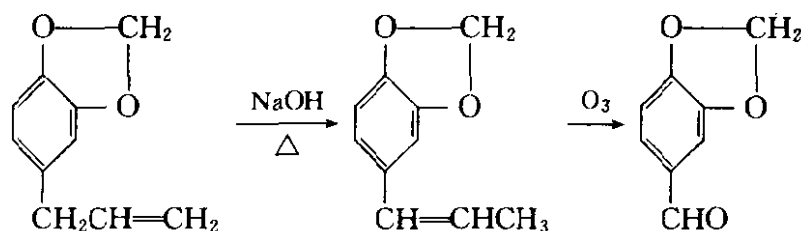
(c)香茅油。在香茅油和柠檬桉油中,分别含有 40%和 80%的香茅醛。从精油中分离出来的香茅醛,用亚硫酸氢钠或乙二胺保护醛基,然后再进行水合反应,可以合成具有百合香气的羟基香茅醛和具有西瓜香气的甲氧基香茅醛。



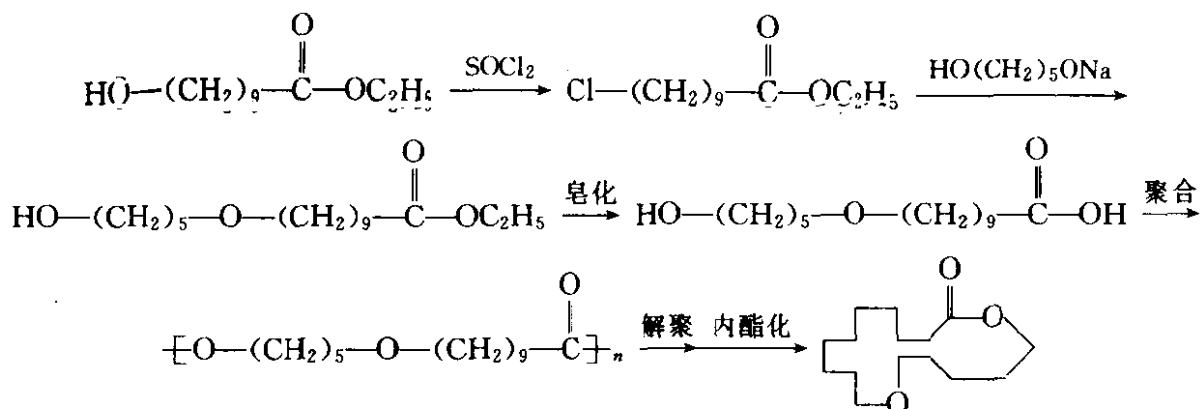
(d)八角茴香油。中国广西、云南、福建盛产八角茴香。八角经水蒸气蒸馏可制得八角茴香油。在八角茴香油中含有约 80%的大茴香脑,用精密分馏法将大茴香脑单离出来,经臭氧或高锰酸钾氧化,制得具有山楂花香的大茴香醛。



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葵花香的洋茉莉醛。

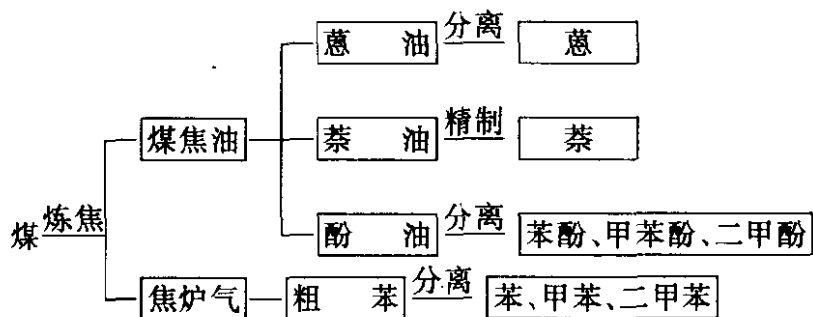


(e) 蓖麻油。蓖麻籽经压榨后可以得到蓖麻油。将蓖麻油进行碱裂解, 然后经酯化、卤化、缩合、皂化、聚合、解聚、内酯化等七步反应可得到 11-氧杂十六内酯麝香香料化合物。



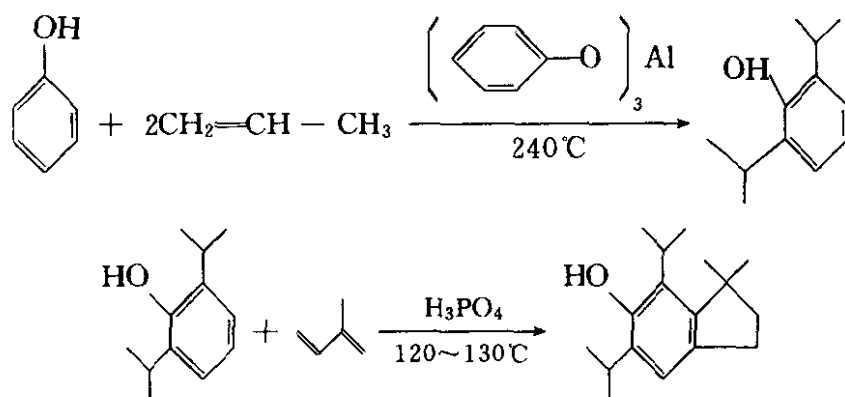
(2) 用煤化工产品生产合成香料 中国煤的资源非常丰富, 其贮量和产量均列世界前茅。煤化工产品的开发和利用具有广阔前途。

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, 可用下列简单图解表示。

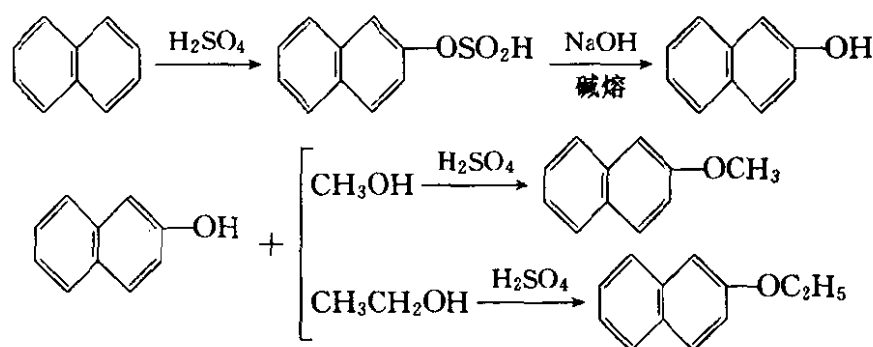


利用基本有机化工原料, 可以合成出大量芳香族香料和硝基麝香等极有价值的香料化合物。

(a) 苯酚。以苯酚为基本原料, 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, 即可得到双环麝香——DDHI。

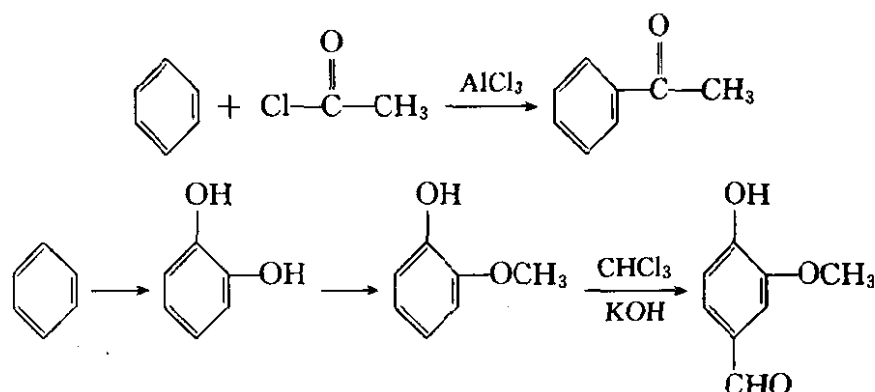


(b) 萘。萘经磺化再进行碱熔,可以生成 $\beta$ -萘酚。与甲醇或乙醇在硫酸存在下,经醚化反应即可得到具有橙花香气的 $\beta$ -萘甲醚和具有草莓-橙花香的 $\beta$ -萘乙醚。它们都是常用的花香型香精原料。

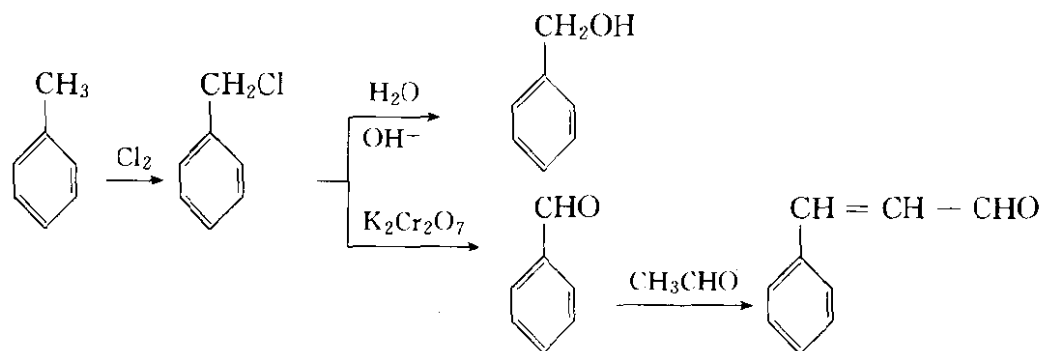


(c) 苯。苯是香料工业中最常用的基本原料之一。它除作溶剂外,尚可合成出许多种芳香族香料。

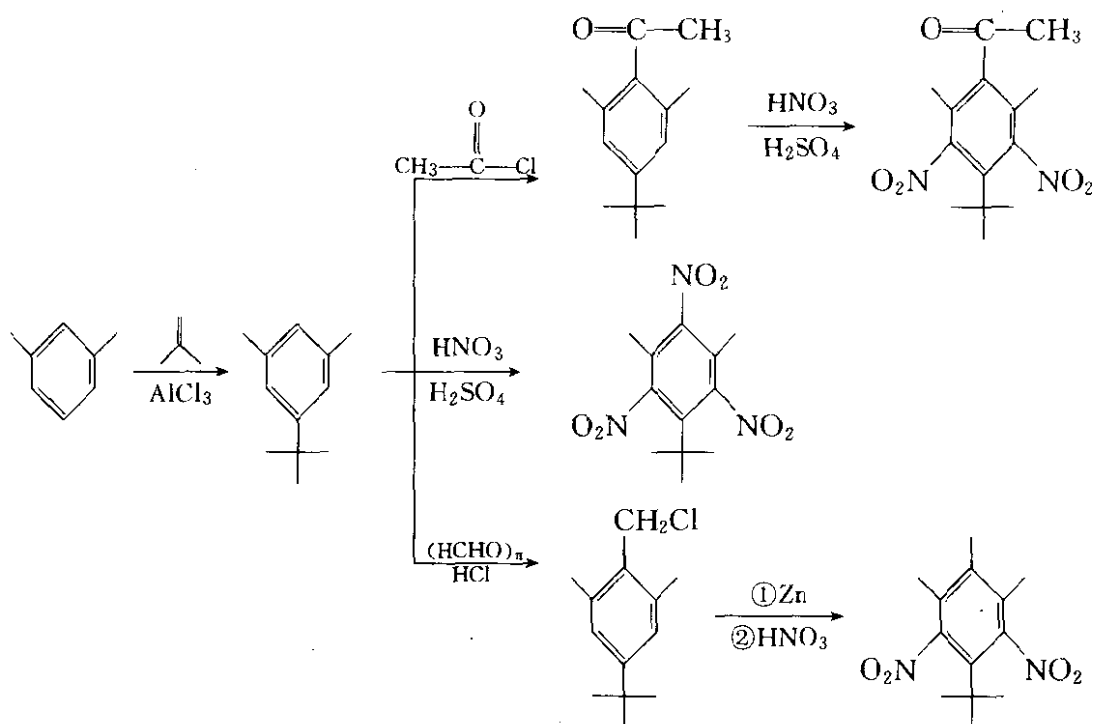
苯与乙酰氯在无水氯化铝存在下,可以合成具有山楂香气的苯乙酮。苯转化为邻苯二酚以后,在氧化铝存在下,300℃时与甲醇进行甲基化反应生成愈创木酚。愈创木酚与三氯甲烷反应最终可生成香兰素。



(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。



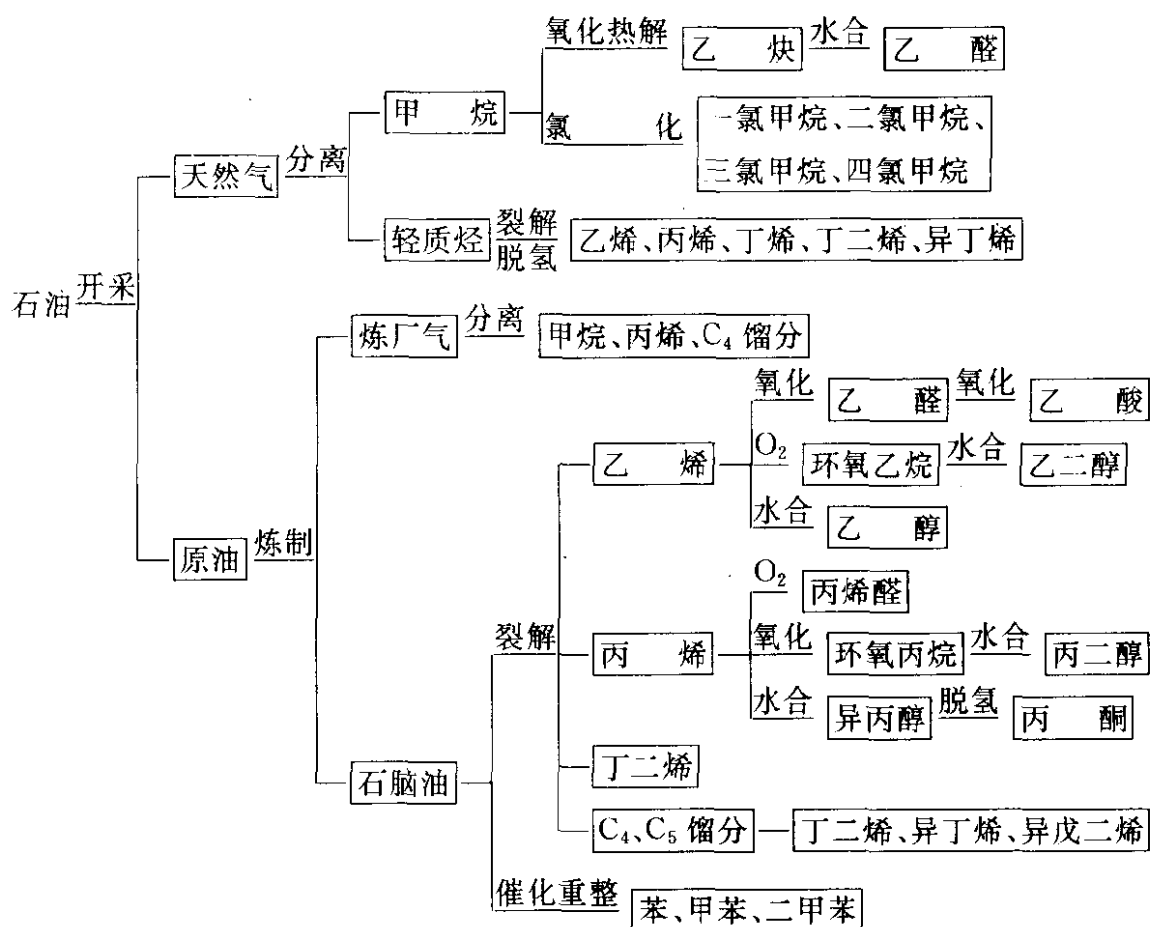
(e)二甲苯。二甲苯是合成硝基麝香的主要原料。以间二甲苯和异丁烯为原料,在三氯化铝存在下进行叔丁基反应,然后可以由此合成出酮麝香、二甲苯麝香和西藏麝香。



(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,到本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 年代开始,人们便开始模仿萜类香料化合物的分子结构,进行了有机合成的探讨。大约在 20 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,进行萜类香料化合物的全合成实验研究。以廉价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有机化工基本原料,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、合成麝香以及其它宝贵的合成香料。根据有关文献资料,可表示如下。

