

香料化学 与工艺学

出版社

5/6235

В. Н. 別洛夫 Т. А. 吉尔曼 Н. Г. 克洛兴
Л. Н. 彼得洛娃 Н. И. 斯克沃耳卓娃 著

香料化学与工艺学

黄致喜 胡宗亮 合译
刘景华 張国誉

輕工業出版社

1959年·北京

内 容 介 紹

本書是苏联專業技术学校較优秀教科書之一。也是苏联合成芳香工艺方面內容較丰富、理論和制造工艺較系統的著作之一。在我国，合成芳香工艺尚处在萌芽状态、而十分缺乏这方面整套系統而完善的参考書的情况下，这本書應該說是一本更珍貴的作品。全書包括：合成香料的化学分析、制造工艺、产品分析檢驗、以及香料成品的包装、貯藏和运输等部分。

本書可供合成香料工艺中的工程技术人员、科学研究人員和專業技术学校的师生参考用。

В. Н. Белов, Т. А. Дильман, Н. Г. Крохин

Л. Н. Петрова, Н. И. Скворцова

Химия и Технология

Душистых Веществ

Под общей редакцией акад. В. М. Родионова

本書系根据苏联国立輕工与食品工業出版社 1953 版譯出

香料化学与工艺学

(苏) В. Н. 別洛夫等著

(苏) В. М. 罗吉昂諾夫主編

黃致喜等譯

*

輕工業出版社出版

(北京市广安門內白厂路)

北京市書刊出版業營業許可證出字第099号

北京市印刷一厂印刷

新华書店發行

*

850×1168公厘 1/32 10 1/2 印張 250,000·字

1959年3月第1版

1959年3月北京第1次印刷

印数：1—5,200 定价：(10) 1.75元

統一書号：15042.555

作 者

第一、二部 斯大林獎金获得者化学博士 B.H. 別洛夫，
化学碩士 H.H. 斯克沃尔卓娃。

“內酯类” 斯大林獎金获得者化学博士 B.H. 別洛夫，斯
大林獎金获得者 T.A. 吉尔曼工程师。

第三、五部 工艺学碩士 H.Г. 克洛兴

第四部 化学碩士 Л.Н. 彼得洛娃

目 录

作者序言	6
------------	---

第一部 香料的概論

引言	9
香料的分类及其应用	15
有机化合物結構和香气間的关系	18

第二部 香料化学

碳氢化合物及鹵代衍生物	21
A. 碳氢化合物	21
通性及代表物質	21
罗勒萜烯 月桂萜烯 苧 二苯甲烷	
B. 鹵代衍生物	30
β -溴代苯乙烯	30
醇类	32
通性	32
制法	35
鹵代烴的水解	35
醛、酮、羧酸及羧酸酯的还原	36
烯烴上水的加成	39
由一氧化碳制备醇类	40
醇类的通性	40
和金屬的作用 和鹼的作用 氧化反应 分子内部的脱水	
醚的形成 和酸的作用 和氯化鈣的作用	
醇类中的代表物質	44
甲醇 乙醇 杂醇油醇类 己醇、庚醇、辛醇 壬醇	
癸醇 芳樟醇 香叶醇和橙花醇 橙花醇 香草醇	
金合欢花醇 苯醇 β -苯乙醇 松油醇	
醚类	71

通性	71
制法	72
化学性質	73
代表物質	74
二苯醚 丁香酚 異丁香酚 乙位萘甲醚 乙位萘乙醚	
羧酸及酯类	79
A 羧酸	79
苯乙酸	80
B 羧酸的酯类	80
通性	80
制法	81
化学性質	87
作香料应用的酯类	87
甲酸的酯类 乙酸的酯类 丙酸丁酸戊酸及其他脂肪酸的酯类	
类 炔屬羧酸的酯类 苯甲酸的酯类 苯乙酸的酯类	
柳酸的酯类 桂酸的酯类 磷氨基苯甲酸的酯类	
內酯类	109
概論	109
制法	110
通性	111
代表物質	115
香荳素 十一內酯(桃醛) 巨环內酯	
醛类及酮类	124
概論	124
羰基化合物的制法	124
相应醇类的氧化 由羧酸及其鹽类制取羰基化合物的制备	
經环氧丙酸酯类的合成 同一碳原子上含有两个鹵原子的化合物的水解	
在某些芳族化合物的苯核中导入醛基 用“酮的解法”制备酮类	
依弗利特尔-克拉夫特反应制酯-芳族酮类	
醛类和酮类的化学通性	131
加成反应 羰基中氧的取代反应 縮合反应 羰基化合物的氧化	
聚合反应	

A. 醛类	137
用作香料的醛类的通性	137
代表物質	142
庚醛 辛醛 壬醛 癸醛 十一醛 十二醛 甲基	
壬乙醛 檸檬醛 香草醛 羧基香草醛 苯甲醛	
苯乙醛 桂醛 兔耳草醛 大茴香醛 香蘭素和乙基香蘭素	
洋茉莉醛	
B. 酮类	179
应用于香料工業中的酮类的通性	179
代表物質	184
苯乙酮 对甲基苯乙酮 对異丙基苯乙酮 对甲氧基苯乙酮	
苯丙烯酮 苄基乙酮 二苯甲酮 蔡乙酮 二氫茉莉	
酮 紫羅蘭酮 鳶尾酮	
縮醛类	200
二甲縮苯乙醛 二甲縮羥基香草醛	
具有麝香香气的芳族化合物	202
葵子麝香 酮麝香 二甲苯麝香	
吡啶类香料	212
吡啶 甲基吡啶	

第三部 香料生产中实施工艺过程的基本方法

合成香料生产的工艺过程的性質和特点	216
合成法的生产構成和标准設備	217
工艺过程的圖解	225
生产中反应过程实施的例子	228
反应混合物初步加工过程的構成	237
合成香料工艺中的蒸餾过程	240
合成香料工艺中的精餾过程	253
結晶过程的形成	267

第四部 生产的分析檢查和香料分析法

生产的分析檢查	271
---------------	-----

原料的檢驗和分析	272
工艺过程的檢查	273
酯类的制造 不饱和化合物的氯化反应 氧化反应 利用醇 淦鋁还原醛为醇的反应(桂醇的制备)	
半制品的分析	275
制成品(香料)的檢驗	277
物理性質的測定	279
熔点和凝固点(結晶点)	279
熔点的測定 凝固点的測定	
沸点	283
沸点的測定	283
密度	284
密度的測定	285
折射率	286
· 折射率的測定	288
分子折射	290
溶解度	291
溶解度的測定	291
根据官能团測定香料的化学方法	293
醇类的測定	293
定性檢定和鑑別	293
定量測定	294
醇类乙酰化法的定量測定 用脫水法定量測定叔醇	
羰基化合物的測定(醛类和酮类)	299
定性測定	299
定量測定	301
根据生成重亞硫酸鹽加成物的方法	302
重亞硫酸鹽法 亞硫酸鹽法	
肟化法	304
醛类的定量測定 酮类的定量測定	
酯的測定	307
定性測定	307

定量测定	307
酯值	308
有机酸的测定	309
酸值	309
酚类的测定	310
定性测定	310
定量测定	310
不饱和化合物中双键的测定	311
定量测定	311
溴值	312

第五部 香料的包装储存和装运

香料的盛器	313
装灌与包装	315
香料的储存仓库和运送	318

作者序言

由于苏联香料工业的迅速发展，因而要求为这项国民经济培养大量合格的专门人才，很早就提出了关于香料的化学和工艺学教学课本的创作问题。过去所出版的这类书籍其内容多半已经过时，近几年来所出版的多属于专论性质，因此就不能把它们作为教学课本之用。

对专科学校学生来说，有关香料化学和工艺学方面的教材尤感缺乏。

要为专科学校着手编纂这种教学课本时，我们曾清楚地想到这项任务的困难。基本困难之一，就是要使大部极不类似的有机化合物制法和性质的论述，与学生在专科学校有机化学课程中所得到的知识范围相呼应。例如许多合成方法以及某些理论概念的叙述是不能缺少的，但这些材料在专科学校有机化学教程中或者完全略去，或者并未透徹闡明。

由于这种情况就需在书中穿插足够丰富的说明材料，以补充读者在有机化学知识方面的不足。

我们在高等学校里的教学工作經驗指出，在有机物化学工艺专业部門的讲授中，让学生們熟記住有机化学的相应章节是适当的；这样对于专科学校的教程更有好处。因此我們认为当某些说明似乎是学生应该了解的时候，从有机化学方面援引一些说明材料，在多数情况中是有必要的。

在确定个别香料，其中包括工业上首要的香料，在制法上说明的詳尽程度时，我們认为这项课程的基本任务并不在于向学生公式化地导述一些包括生产上零星细节的工艺处方，而是应该使他們熟悉这一門科学的原则问题；要授予他們能有意識地和批判性地解决生产上具体问题的知識；因为在实际操作

中，每一个未来的專家將經常碰到这种具体的問題。因此在香料制造过程的叙述中，便沒有詳尽的工艺記述的特点，而只闡明了方法上的基本原理，并指出一些仅屬首要的情节；此等細節，或为了了解某种制法的特点所需，或在香料工艺問題的較广范围中屬典型者。当今化学和工艺学蓬勃發展之时，生产处方的变化日新月异；生产实践中今日的許多細節，在本書出版前又可能变为陈旧了；唯有科学原則深奥的基本知識，足以使未来的專家在生产中易于掌握工作上的一切細節。

另一方面，我們也認為不应仅限于叙述工業上已广用的那些化合物。对于香科化学上的一般情况和成就，我們也認為有必要向学生介紹一下，即使是簡短的也好。有許多曾研究过的香料至今尚無实际用途，但一旦相应的合成法有适当發展时，在工業上的用途將是極廣泛的。

学生应当熟悉一些新的有机化合物合成法。在最短期內这些方法可能將目前在香料生产中所应用者取而代之，在有些情况中也可能根本地改变現有的工艺。

在香料化学的个别章节中，我們也引述了一些有关香气和結構之間关系的簡短論述。所有这些內容應該向学生指出香料化学和工艺学的發展远景，但也應該防止他教条式地領会課程。

在許多情况中，我們引述了一些个别的合成法及从混合物中析离單体化合物的方法（如从精油中），这仅仅是想把某些首要問題的具体实例作为示范，而并不是要使這本書像是簡明的手冊性質，这样做法我們認為是絕對不正确的。

关于純工艺性的材料，即关于香料生产中所用設備的叙述，关于主要設備和流程圖組合的叙述，我們并不把它們归在各种香料的化学性質及制法的說明中間，而是另外分成为独立的第三部。这样就可能更有系統地闡述香料化学的基础問題，不会因任何方法中設備構成上的个别問題而移轉学生的注意力；另一方面，也可以使香料工業上工艺問題的叙述显得紧凑

而更完整，不致因分散在書本的不同部位显得东鳞西爪。

对于全部的设备及某种香原料生产中所用的次要设备这些方面的材料，我們并不欲加以說明。在工艺部分中只是論述了最典型的设备及香料生产中应用的一些工艺过程。这样可使学生能熟悉个别具体場合中设备的選擇和应用的一般原則；而不致在每种个别的合成法中，对设备利用的局部問題無所适从。

香原料的分析，及其生产上的技术化学檢驗問題也被划出而成独立的第四部分。这一定要按有机分析法現代的发展水平来写述的，香料分析方面的工作有很多促进了有机分析的成就。在組織这些章节时我們深信对香料分析工作中的各种方法和技术化学的檢驗方法，必須使技术学校的学生們了解得要比現有教学大綱中所規定的更完整；我們認為这个意見將得到本工業部門的大部工作者和教育家們的同意。

在第五部分中，对香料的保藏和运输問題作一些簡短的論述，我們觉得也很合适。这些問題在文献中几乎从未引述过。

作者对于 B.M. 罗吉昂諾夫院士和卡罗日斯基專科学学校的教师謝列布利亞柯娃工程师，在审查原稿时所給予的許多宝贵指示，表示衷心的感謝；同时对一切批評意見及对本書中無疑存在的一些缺点的指正，当予接受并致謝忱。

第一 部

香 料 的 概 論

引 言

早在上古时期，在日用和其他方面已广泛地使用着香气芬芳的制品。在我们以前，埃及和东方国家的许多文化古迹中，关于各种芳香制品（如香油香膏等）及其应用已有所记载；可以断言，芳香制品在当时已受到人们的珍视，并且在某些国家的对外贸易中也佔着相当的比重。即使到了中世纪，人们对于芳香制品的兴趣，也没有低落，目前它们在食品和其他工业部门的用途是更加广泛了。

在古文化时期中，香脂油、香膏以及从花卉中萃取的浸液、浸膏已直接用作芳香制品。至于利用水蒸汽从植物原料蒸出挥发性的有机物质，更是香料生产发展中的一个重要环节。大家都知道，在十八世纪，实际上这个方法已在化学研究中应用，并在有机化学的发展上起了很大作用；因为它能从植物内分离出大量新的、前所未见的有机化合物。从植物中随着水蒸汽出来的混合物——天然精油——其成份里包括有决定该植物特殊香气的各种香料。在目前，水蒸汽蒸馏仍是从植物原料提取天然精油的基本方法。

天然精油，早就主要是以其原油用作芳香制品的。但由于对天然精油的成份作了化学研究，尤其是在上世纪的末叶，已

可能把那些最主要的、能決定這些油類香氣的組成份，做到純淨狀態。

因此天然精油的應用，大都已從整個原油的利用轉變為其中個別部分的利用。同時也注意到成份中某個別組份的提取和應用，譬如在實際生產上香料廠早已使用減壓蒸餾或水蒸汽蒸餾，把天然精油分成幾個部分，這樣所得的各個部分都可各得其用。也有一些天然精油由於在成分中，除了珍貴的香料外，同時也會有令人生厭的非芳香性物質的存在，以致不能得到廣泛的利用，但是，經過這樣處理後，也能作香原料用了。

在偉大的俄羅斯化學家A.M.布特列洛夫創立有機化合物的結構理論（上世紀六十年代）後，合成有機化學的發展就突飛猛進，對於利用天然精油的工作方向也起了極大的指導作用。同時，它也是工業上一個新的部門——以最簡單的煤焦油、石油及化學工業產物為主來合成香原料的事業——的基礎。

從天然物中提取的香料的結構得到確切證明後，它的合成法一般都很快就得到解決；有時，某些香料的合成常比它在天然產物中的發現還要早，例如在1868年合成了香荳素，1874年合成了香蘭素，二年後又有 β -苯乙醇的合成，1897年有吶噪，此後又有鄰氨基苯甲酸甲酯的合成等。

化學家們利用了合成法不僅制成了天然物中所有的那些香料，而且也合成了大批在自然界中未發現的貴重香料；其中在調香方面視為較重要的，如：具有麝香香氣的硝基化合物；在稀釋狀態有紫羅蘭花香的紫羅蘭酮；具有溫和的鈴蘭花香的烯基香草醛；具有嫵雅的、新鮮的、青草香氣的庚炔羧甲酯等等。

實驗室中合成工作的成果，也較迅速地在工業上投入了生產。關於某種香料生產方法的選擇問題——用合成法或從天然產品提取——已成為技術經濟見解問題。但由於精巧的有機合成工業的發展，這個問題的取決總是傾向於合成法的。

天然精油在實際上的應用，一般是要利用各種加工方法把

它的个别組份制成更高貴的香原料。苏联化学家（C.C.納麦特金院士及合作者們）所研究成功的，对于胡荽子油的合理使用方法，可以作为一个最明显的例証。这种油的本身在調香方面的用途是極其有限的，但是同时却拥有可靠的原料基地（胡荽子是易于种植的植物），只要經過适当的化学加工就能够从其中得到达十二种之多不同的香原料，其中有一些还是很貴重的，例如乙酸芳樟酯、檸檬醛、紫罗蘭酮制品、羟基香草醛等。

为了避免誤解，應該指出：合成香料工業的發展固然很快，但是，天然精油和其他天然的芳香制品（如浸膏、浸液等），在香料及食品工業中还是應該保持其应有的地位。因为天然精油和其他依靠天然原料制得的芳香制品所特有的香气，是取决于它們的成份中多种多样具有香气的組份的存在。因此，要用人工方法来把那些成份配合成混合物，并使它能恰恰具有所指定的香制品的香韻，这不仅非常困难，而且目前在事实上也不适宜。

天然精油成份中常有的高沸点組份（倍半和二萜烯化合物）对香粧品的性質似能引起某种良好效果。这种作用的特性尚未清楚，調香家們把它列入“定香”的范围之內，而且認為在有些个别情况下，能使整个香精具有特出的优越性。

在香料的化学和工艺学上，以及在各种芳香制品（天然精油等）研究工作中的成就，与有机化学的成就及精确的有机合成工業的一般成就有着不可分割的联系。有机化学上新的發現，將很快地影响到香料化学和工艺学上的进步；而在香料本身方面所进行的研究以及天然精油方面的工作，同样地也促进了化学的發展。与芳香制品研究工作有关的第一樁大發現，还是在上世紀前半叶的事，也就是有机化学成为独立科学科目的开始时期。

在1832年研究苦杏仁油时，曾确定苯甲醛組成中的苯甲酰基，也是其他許多有机化合物的組成部分。这个發現不独成为

苯的衍生物系統分類的基础，而且对布特列洛夫化学結構理論未問世以前的最重要的有机化学理論之一——原子团理論的發展起了很大的作用。

因此，有机化合物中最普遍的一族即苯族衍生物，迄今还保留着历史性的名称“芳香化合物”；現在大家都知道这个名称已失去原来的意义了，因为属于这一族的大部分物質，它們的气味并不芳香，或者是完全沒有气味了。但是，这个名称却使我們能回顧有机化学發展中的一个决定性的阶段，在此阶段上，芳香制品的研究对所指环族化合物的研究曾有过寶貴的貢獻。

之后，在环萜烯类——其中包括某些香原料如葶、松油醇等——的研究方面，对脂环族化合物化学的發展，也有着很大的影响。俄罗斯和苏联化学家們的工作，对有机化学中这一个部門的發展上的貢獻是傑出的。足可以指出的如：Ф. М. 弗拉維茨基的工作，对于确定萜烯和水合萜二醇的相互关系起了推进的作用；Л. А. 佐加也夫的萜醇脱水工作，使用了新的方法使醇类經黃原酸酯类的作用轉变为相应的不飽和化合物，因之丰富了这方面的科学（即所謂佐加也夫黃原酸法），E. E. 瓦格涅尔的卓越發現：他在研究萜烯类时，有效地应用了他所研究出的高錳酸鉀弱溶液氧化烯鍵的方法以及院士納麦特金的优秀工作等等。

应指出，偉大的俄罗斯化学家布特列洛夫也曾致力于天然精油化学方面的研究，他的博士論文就選擇了这个題材。

罗瑞奇卡及其同事們完成了关于从天然产品中分离麝香制品（麝香酮，灵貓酮等）的研究工作，这个工作（从1926年开始的）对于环化合物化学的發展有着巨大的影响。这些工作說明了由許多环节所組成的巨环（所謂巨环化合物）之特殊稳定性，同时也迫使化学家們根本改变了他們原有的观念，就是关于环族化合物性質和环中节数相关的观念。

香料的合成工作，不但促使許多早已知道的有机化合物合

成法有所改进，而且也可能發現新的合成法，如有机合成法中最有成效的工作之一——利用鎂有机化合物的合成——是与从甲基庚酮試制香料的問題分不开的（1898年）。苏联化学家們（П.П. 曉雷琴院士及其同事們）在研究香原料（ β -苯乙醇）制法的过程中也完成了一樁值得注意的工作。这工作首先指出了在沒有醚，也沒有任何其他催化剂存在下，在某些情况中，也可能利用鎂有机化合物进行合成。

香料的研究，有力地促进了有机化合物分析方法的發展，主要是在測定某些官能团（醇基、羰基等）的定量工作方面。

在本書中叙述了一些广泛实用的香原料和在化学上以及工艺学方面的基本知識。同时，对于其他某些香料，虽然在生产上还没有便利的制法，在工業上的应用也很少，但就它們在香料特性（香气的特征）方面來說，却饒有趣味，因此，也加以簡短的介绍。

天然精油类，因为不是一种單体的香料，所以在本書中不予研究；而其中有个別之所以被提及，也只是因為它們可作为制造某些香料的原料之故。

香料的生产（除了相当少数是从天然产品中分离出某些香料外），是属于精細的有机合成工業范围的。

在香料的生产中，利用了各种各样的有机合成法，如各种縮合反应、烴化作用、酯化作用、氧化作用、还原作用、硝化作用、及利用金屬有机化合物的合成法等。

苏联的香料工業，是在几个五年計劃的年代里發展起来的。在革命前的俄国，香粧品工厂始終利用进口的香原料。

当初要順利地建立这一門精細的有机合成工業，只有依靠规划得当和按計劃进行的科学研究工作，与在高度技术水平上組成的工厂工作紧密配合才能达到；而这些工厂是已掌握了實驗室中所研究的香料合成法的。

可是这个任务在那时是相当艰巨的，因为它和当时在苏联