

香料化学

● [苏] N·H 勃拉图斯 著

● 刘树文译 顾永康校



● 轻工业出版社

香 料 化 学

[苏联] И. Н. 勃拉图斯 著

刘 树 文 译

顾 永 康 校

轻 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书经苏联食品工业部批准作为中等专业学校的香料专业教科书。

书中论述了香料化学原理,介绍了香料化合物的分类、结构、性质、合成原理,以及现代的制造方法和应用等。

本书可作为专科院校香料化学工艺专业的参考教材,以及供从事合成香料、天然精油、调香和化妆品制造、制药等科研和生产部门的科技人员参考用。

Химия душистых веществ

И. Н. Братус

Москва «Пищевая промышленность» 1979

香 料 化 学

刘树文 译 顾永康 校

轻工业出版社出版

轻工业出版社印刷

书店发行所发

地址

850×1168毫米 $\frac{1}{32}$ 印张: 10 24/32 字数: 267千字

1984年12月第一版第一次印刷

印数: 1—9,000 定价: 3.30元

统一书号: 15042·1900

序 言

天然和合成香料化学是一门研究具有令人愉快香气的有机化合物的科学。

本课程的主要任务是要向未来的香料工业专家们详细地介绍合成香料的现状、发展方向以及工业生产方法。

本课程的主要内容有：香料化学、香料的工业制取方法、使用范围、性质、香气特征以及关于香料化合物的分子结构和香气之间关系方面的概念。

本书材料按通常的有机化学教科书纲目编排，所有讲述的香料化合物也都是按照它们所归属的不同类别的有机化合物章节编排的。

为了掌握香料的实验室合成方法，书中编有实验操作内容，为了检查对已讲述过的教材是否吸收，书中列有测验题。

香料是一些具有特殊的（一般都是令人愉快的）香气的有机化合物，它必须纯化至所含杂质不使香气失真，而能用于香妆品及其它产品的生产中。

根据香料的制取方法，可分为天然香料和合成香料。

使用物理的或化学的方法从天然动植物中分离出的香料混合物谓之天然香料。

使用物理的或化学的方法从天然香料中分离出的单体香料化合物谓之单离香料。

将天然的或化学的原料通过化学转化得到的芳香化合物谓之合成香料。

在一般情况下，合成香料是从化学的或天然的原料用全合成法或半合成法制得的；而单离香料则是从天然原料里分离出来的。合成香料和单离香料都是单体香料。

例如，用蒸馏法或经亚硫酸氢钠结合物从柠檬草油里分离出的柠檬醛，可看作单离香料；而从含在茺荑油里的芳樟醇，以半合成法或用乙炔、丙酮和异戊二烯以全合成法制得的柠檬醛，则是合成香料。

单离香料和合成香料可与精油、浸提物、酞剂等天然香料一起用于调香、香皂和化妆品及合成洗涤剂的加香，以及食品香精的生产中。合成香料的 80% 以上是用于上述制品的生产。

当主要成分的含量相同时，合成香料和单离香料之间的差别在于不同而又细微的香调，这是由伴随主要成分之杂质的特性所决定的。

通常，在合成香料生产中，用全合成法的原料价格比用天然原料的低。

根据它们的不同用途，对各种香料都应提出一定的要求。

香料，只是当它在空气中达到一定的蒸气浓度时，人们的嗅觉器官才能感觉到。最低嗅觉浓度——即香料的阈限浓度——在 50 毫升空气中为 $10^{-5} \sim 10^{-12}$ 之间。为领悟香气起见，必须使含于香精配方及调合香料里的组分能比较一致地同时蒸发，为此必须使用定香剂才能达到这一目的。

香料应当对人体生理无害，它应对光、空气以及与之调合制取各种香精用的物质的作用稳定，还应对其所加入的介质稳定，香料不应对所制备的混合物的均一性起破坏作用。

香料的效力取决于香气的强度。

用于配制香精的合成和天然香料应有助于调香制品香气的稳定性，所谓香气的稳定性也可理解为能明显地嗅到该香精所特有的香气的持续时间。香料本身的制备、提纯和保存方法也很重要。

目前，总共计有 900 多种单体香料和 110 多种精油，还有大量的香膏，动物的腺体分泌物等。

以天然的复杂混合物方式使用香料，早在很久以前就为人所

知了，有一些香膏，如乳香常在举行祭祀仪式时用来供奉祭司，在进行宗教活动时用作供奉法老。至于在供神时使用芳香剂，则是后来的事了。因此，“Парфюм”(Perfume)(香料)这个词可能是由两个拉丁词“Per fumum”组成的，意即“作过祭祀的气味”。

一种含有麝香、龙涎香、灵猫香的香水配方，被记载在古埃及的莎草纸文献里(距今1500年)。有关香料的知识从埃及经过小亚细亚传至古希腊和罗马，在罗马调香术曾达到空前的繁荣，但后来随着罗马帝国的衰落而又几乎被湮没。古法兰西人将橡苔，还有安息香树胶和没药视为珍品。在用于配制复杂混合物为涂香脂防腐的香料之中，发现有熏衣草油。由此可认为，人们早在8~10世纪已经知道用蒸馏法分离香料了。在欧洲，人们在13世纪已经知道玫瑰油；到14世纪，鼠尾草油、檀香油和一些其它的精油也被人所知了。早在12世纪以前，人们对精油已经有了这么一种概念，即它们是同类产品，但是含有其它杂质。在13世纪，人们才第一次从精油里分离出萜烯类香料并得到应用。到了15世纪，香精的使用已成为许多国家统治阶级奢华的象征。

1875年德国实现工业合成香兰素，被认为是掌握了工业方法制取合成香料的开端，尽管某些酯类在此以前已能工业制取。

香料工业的发展与精油生产的发展同时进行，这在很大程度上促进了合成香料工业的形成。

现代香妆品工业飞跃发展的原因，在很大程度上应归结于有大量的合成香料，近些年来，合成香料的生产有了很大的增长。在一些国家，如美国和日本每年生产的合成和单离香料已达数千吨之多。

革命前的俄国没有合成香料工业，在1925~1927年间组织生产了松油醇以及某些酯类后才开始发展。到了1935年已经建立了基本合成香料，如柠檬醛、紫罗兰酮、乙酸芳樟酯、茉莉醛、香豆素、葵子麝香、香兰素和洋茉莉醛等的生产。1940年，合成香料的年产量已超过600吨，有70多个品种。所以能取得

这些成就，起初是依靠各工厂实验室对合成香料方法进行的富有成果的研制工作，从 1946 年起则依靠全苏合成和天然香料科学研究所（ВНИИ СНДВ）和后来成立的卡路加分所。在着手参与建立独创的合成方法工作中，我国的杰出学者有：П.П. 晓雷琴、С.С. 纳苗特金、А.Е. 法伏尔斯基、В.М. 罗吉昂诺夫和 А.Н. 涅斯米扬诺夫等院士，还有 Л.Я. 勃留索娃和 В.Н. 别洛夫等教授。

随着规模最大的卡路加合成香料联合工厂的投产和发展，苏联合成香料的生产和 1940 年相比几乎超出 10 倍，1976 年产量约为 6 千吨（计有 200 多个品种）。

香料工业如同药物、维生素、有机试剂、中间体、染料等制造工业一样，都属于精细有机合成工业。

香料化学的发展是和有机化学的发展密切相关的，它是有机化学的一部分，与其它精细有机合成产品的制造也是有关的。

精细有机合成新产品的制造，不仅会引起香料合成方法的改变，还给它们的工业生产带来变化。某些基本有机合成和精细有机合成的半成品和成品是合成香料的半成品和原料。许多香料本身可用来作为精细有机合成的原料，并在其它国民经济部门得到应用。例如，香兰素、大茴香醛、薄荷脑、柳酸甲酯和假性紫罗兰酮在医药工业上很有用处。在金属加工工业中镀镍时利用香豆素，苯甲酸苄酯可用作纤维素清漆的增塑剂；二苯醚可用作载热体；松油醇在印刷部门很有用处。

译者注：对序言中的部分内容曾作了修改和删节。

目 录

第一章 关于香料的一般概念	1
第二章 烃类	6
用作合成香料原料和溶剂的烃类	6
关于萜烯的一般概念	7
无环萜烯烃	8
月桂烯和罗勒烯	
单环萜烯类	10
对伞花烃 盖烷 苧烯 双戊烯 松油烯 水芹烯	
二环萜烯类	15
蒎烯 莰烯 薷烯	
第三章 醇类	19
醇的通性	19
醇的制法	21
醇的提纯方法	24
脂肪族醇	25
甲醇和乙醇 丙醇、异丁醇和异戊醇 己醇、庚醇、 辛醇、壬醇、癸醇	
萜烯脂醇和单环醇	32
萜烯脂醇的异构型式 芳樟醇 香叶醇和橙花醇 香茅醇 松油醇 薄荷脑	
芳香族醇	59
苧醇 β -苯乙醇 桂醇 三异丙基苧醇	
实验操作(1)	69
松油醇的制取 苧醇的制取 桂醇的制取	
第四章 醚类	71

醚的通性	71
醚的制法	72
醚的化学性质	73
丁醚 二苯醚 丁香酚 异丁香酚 苄基戊基醚 β - 萘甲醚和 β -萘乙醚 大茴香脑 茉莉-9 及其它环 状醚类	
实验操作(2)	89
异丁香酚的制取	
第五章 羧酸酯类 羧酸	90
用作合成香料原料的羧酸	90
苯乙酸	
酯的通性	93
酯的制法	94
甲酸酯类	97
甲酸香茅酯	
乙酸酯类	97
乙酸乙酯和乙酸异戊酯 乙酸芳樟酯 乙酸- β -十氢 萘酯 乙酸异龙脑酯、冷杉素 乙酸对甲苄酯 乙 酸薷烯基原酯、香柠檬酯 乙酸苏合香酯 乙酸松 油酯 乙酸香根酯 乙酸苄酯 乙酸艾兰酯和艾兰 醇 环乙酸酯	
脂肪族羧酸酯	115
异戊酸乙酯 丙酸丁酯 异丁酸壬酯 月桂酸乙酯 戊酸己酸乙酯 戊酸己酸异戊酯 壬烯-2-酸甲酯 松香酸甲酯 ……	
炔族羧酸酯	121
庚炔羧酸甲酯	
苯甲酸酯类	122
苯甲酸甲酯 苯甲酸乙酯 苯甲酸异丁酯 苯甲酸丁	

酯 苯甲酸异戊酯 苯甲酸苄酯	
水杨酸酯类·····	129
水杨酸甲酯 水杨酸异戊酯 水杨酸苄酯	
苯乙酸酯类·····	133
苯乙酸乙酯	
桂酸及其酯类·····	134
桂酸 桂酸甲酯 桂酸乙酯 桂酸苄酯 桂酸桂酯	
邻氨基苯甲酸酯类·····	138
邻氨基苯甲酸甲酯	
邻苯二甲酸酯类·····	141
邻苯二甲酸二乙酯	
实验操作(3)·····	142
乙酸松油酯的制取 乙酸芳樟酯的制取 乙酸苄酯的制取	
第六章 内酯类 ·····	144
内酯的通性·····	144
内酯的制取、化学性质和香气·····	145
脂肪族羧酸内酯·····	148
十一内酯	
芳香族羧酸内酯·····	150
香豆素	
大环内酯和含氧内酯·····	157
十五内酯、十三内酯、含氧内酯类 由四氯烷烃制取	
十五内酯、十三内酯和大环含氧内酯	
实验操作(4)·····	169
香豆素的制取 十一内酯的制取	
测验题(1)·····	170
第七章 醛类和缩醛类 ·····	172
醛的通性·····	172

醛的化学性质和制法	173
脂肪族醛	178
丙醛 庚醛 辛醛 壬醛 癸醛 十一醛 月桂醛	
埃仁醛、鳝尾醛	
萜烯脂肪族醛	187
柠檬醛 香茅醛 羟基香茅醛 月桂烯醛、月桂烯内酯	
香紫苏醇和 α -蒎烯为起始原料的醛	205
龙涎醛和降龙涎醛 三甲基庚烯醛	
芳族醛和脂肪芳族醛	208
苯甲醛 苯乙醛 桂醛 茉莉醛 兔耳草醛 铃兰醛	
大茴香醛 香兰素 乙基香兰素 洋茉莉醛 佛来醛 皮翁醛	
缩醛和缩酮	249
苯乙醛缩醛 羟基香茅醛二甲缩醛 吉普缩酮	
第八章 酮类	259
酮的通性	259
脂肪族酮	262
甲基庚烯酮	
萜烯系酮	265
薄荷酮 胡薄荷酮、香芹酮、葑酮、樟脑	
脂环族酮	269
岩兰草香酮 二氢茉莉酮 紫罗兰酮 甲基紫罗兰酮	
鳝尾酮 维奥酮 异维奥酮 橙花酮 维吉酮	
芳香族酮	288
甲基萘酮 乙酰基茴香醚	
大环酮	291
实验操作(5)	293
紫罗兰酮的制取	

第九章 有麝香香气的芳香族化合物	295
概述.....	295
葵子麝香 酮麝香 二甲苯麝香 茛满和萘满衍生物	
实验操作(6)	310
葵子麝香的制取	
第十章 吲哚类香料	312
吲哚 甲基吲哚	
第十一章 萜烯酚制的香料	315
人造檀香 柏木醇、莫斯德酮 诺林醇 维拉酮	
测验题(2)	328

第一章 关于香料的一般概念

在香料化学的发展过程中，对于香料的分类曾提出过若干不同的系统。其中，有的是依据香气的相似性，有的则是根据香料的制造原料来源的共同性或是根据用途进行分类的。在现代文献中，香料分类主要是按照通用的有机化合物分类法。分类的原则是根据分子结构、分子中官能团的存在及其分布位置。这样的分类法，能使人看清香料的特性及其合成方法与具体有机化合物类别的关系。此外，这种分类法提供了研究和解释香气的强度、特征和类型与香料分子结构相互关系的可能性。

迄今为止，还不能科学地解释某一单体香料具有何种香气。但已经知道，许多组成和化学结构完全不同的物质具有相似的香气，而许多组成相同但是结构不同的物质却具有不同的香气。

解决物质结构与其香气之间关系问题的困难之处，在很大程度上是由于人们对香气强度、香气质量以及香气特性等缺乏一个精确的评定准则。与人们感觉器官领悟感觉、用物理法测量颜色和热不同，香气和味道一样，只能藉主观断定。香气的特征是：定性方面——香型和香调；定量方面——香气强度，或一般称为发香力。

香料的发香力取决于它的挥发度。尽管对香料的结构和香气之间的关系还不十分清楚，但毕竟还是确定了一些准则和规律性。

物质的香气在很大程度上取决于其分子的碳架结构。分子中有双键存在，则对香气质量有很大的影响。带有正构碳链的香料和带有碳原子为支链的同系物的香气不同，当有叔碳原子存在时尤为明显。

香料分子中官能团的存在和位置对香气类型和强弱也有影

响。引入羟基常会使化合物的香气减弱，而将该基团酯化后则香气又恢复。羰基($>C=O$)的存在对香气有特大的影响。

增加碳原子数使之超出一定的范围，则会导致香气减弱和消失。环状化合物中引进一个杂原子，则香气会增强。存在两个同样的官能团常会导致香气减弱。香料分子的不同型式的异构体对香气的强度和特征有着极为重要的影响。

合成香料过程中，需要使用各种各样的原料。一个需若干步化学(和工艺)过程制成的香料，制造出一定量的产品需要使用好多种和大量的原料。

每1公斤产品的原料消耗(公斤)，或物料定额，在合成香料生产中范围很宽——从几公斤到几十公斤，这不仅取决于反应步骤的长短，还应考虑到与理论量相比所必须过量的物料，这应在拟定该物质的合成方法时通过实验予以确定。

通常，将组成合成产物分子的原料认作为基本原料，而将不参与基本合成反应、但参与同时进行的辅助反应的原料，或是在使用过程中不改变主反应化学组成的原料称为辅助原料。

例如，在合成葵子麝香进行硝化反应时，所使用的醋酸酐即为辅助原料。它能与反应过程中生成的水反应，将水分离后能更有利于反应的进行。另外，为除去酸而洗涤反应产物时，所使用的碱金属碳酸盐溶液也是辅助原料。

为了使被洗涤的反应产物和洗涤水间有更大的密度差，常常使用食盐等饱和溶液，在这种情况下，食盐即是辅助原料。某些气体也可作为辅助原料，例如，氢化反应时使用的氮气，或在所谓“吹除”作业时为除去恶臭杂质所使用的空气等。

合成香料过程中，大量地利用精油作为基本原料，其中最为常用的精油种类简要情况列于表1。

合成香料还广泛利用石油和煤加工产品：苯、甲苯、苯酚、甲酚、卤代衍生物(氯苯、氯化苄、氯仿等)、合成醇类、脂肪族和芳香族羧酸等，还有林产化学工业产品——松节油、松香等。

这些物质大部分都是基本原料，许多化合物用来作为溶剂。无机

表 1

常用精油种类

精油名称	利用和制取的物质		
	利用的成分		制取的香料
	名称	含量(%)	
大茴香油	茴香脑	80	大茴香醛
罗勒油	丁香酚	约82	丁香酚
芫荽油	芳樟醇	不少于65	芳樟醇、乙酸芳樟酯、紫罗兰酮、香茅醇等
柠檬草油	柠檬醛	约75	同上
香紫苏油	乙酸芳樟酯	不少于63	乙酸芳樟酯
薰衣草油	乙酸芳樟酯	38	乙酸芳樟酯
薄荷油	薄荷脑	50	薄荷脑
松节油	蒎烯	70~92	松油醇及其酯类、柠檬醛及其为起始原料的产品
小茴香油	茴香脑	60	大茴香醛
香茅油	香茅醛	不少于35	羟基香茅醛
	香叶醇	不少于35	香茅醇

化合物——酸、各种碱、金属氧化物、盐、气体等主要用来作为辅助原料。

制取同一种香料常可使用若干不同的方法。应该根据一系列条件来选择合成方法，其中主要的是原料来源要方便和价廉、消耗少，工艺过程简单，能保证产品质量高，没有有害废料排放。在选择合成方法时，重要的是化工过程中设备构造要简单，生产废料的利用和排放方法要简便，在建立生产劳动安全条件，保证定额要求的同时，劳动费用是一个特别重要的问题。在选择合成方法时，对环境保护要求也应予以解决。

由于合成香料本身属于各种不同类别的有机化合物，因此它的合成过程极为繁多。除了个别的香料使用经典的合成方法外，在许多情况下需要使用特殊的、有时甚至是很复杂的方法。

合成香料制造过程中，经常使用的一些合成方法是：氧化、

还原、氢化、酯化、醇解(酯交换)、硝化、缩合、烷基化、氢卤化、水合、脱水、异构化等。

由于对成品有一定的要求,例如:对其纯度可用物理及化学方法监测,香气的质量则依感官评定,对原料和合成过程中得到的半成品要求很高。成品香气质量败坏的原因,常常发现是由于原料里有杂质。这在利用精油作为原料时特别容易发生,因为精油中杂质的组成常与作物的生长条件或提油方法有关。

目前苏联生产的香料品种和数量分布情况列于表2。

从表2列出的资料中可以看到,在香料的生产中,醚和酯类占的数量最大,其次是醇类、醛和缩醛类。

表 2 苏联生产的香料品种和数量分布

香 料 类 别	1976 年 生 产 的 香 料	
	吨	%
醚和酯类	2597	43.4
醇类	1778	29.8
醛和缩醛类	1208	20.2
酮和内酯类	287	4.8
其它	110	1.8
合成香料总计	5980	100.0

通常,香料不能以单体形式使用(香兰素和薄荷脑除外),经过调配后可制成:香水用香精、肥皂和化妆品用香精、以及食用香精。

香水香精是一个复杂的混合物,它是用单体香料、精油和浸膏混合后制成的。当用酒精稀释时得到香水,而用水醇溶液稀释时则为花露水。

香水中香精含量要比花露水的含量多得多。

使用单体香料、精油和浸膏混合配制专门用于香皂和化妆品加香用的香精称为肥皂和化妆品用香精。

食用果味香精是用单体香料以及水果和浆果的浸出物辅以酒

精配制而成的。它们可用来赋予食品美味可口和芳香。

常用的基本香料有：紫罗兰酮、异甲基紫罗兰酮、香茅醇、乙酸芳樟酯、羟基香茅醛、洋茉莉醛、邻氨基苯甲酸甲酯、香兰素、松油醇和乙酸松油酯、葵子麝香、苧醇和乙酸苧酯、苯乙醇、柳酸异戊酯、二苯醚、异丁香酚、月桂酸乙酯、薄荷脑、大茴香醛、酯类、人造檀香等。