

芳香油化学

黃有識 編著

上海科学技术出版社

芳香油化学

· 黃有識 編著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本書对芳香油化学的理論加以詳細叙述，在編著中参考了苏、英、美、德、日、瑞士等国最新理論，使讀者能获得最新的知識，同时对国产芳香油尽可能的詳細介紹。作者并将各种天然芳香油和芳香素；游离及人造芳香素以及国产芳香油和芳香素，分別列表，將規格、物理及化学性質等詳細說明，使讀者查閱方便。

芳 香 油 化 学

黄有識 編著

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2001号)

上海市書刊出版業營業許可証出093号

上海市印刷五厂印刷 新华書店上海发行所总經售

开本 787×1092 1/18 印張 26 2/3 字數 531,000
1959年3月第1版·1959年3月第1版第1次印刷
印數 1—4,000

統一書号: 13119·249

定 价: (七)3.60元

序 言

随着我国工业的发展和人民生活的不断提高,对于芳香油的发展也提出了新的要求。解放前我国芳香油工业非常落后,除了少数芳香油外,合成芳香油是谈不上什么发展的。近年来世界各工业先进国家在芳香油工业方面都有了高度的发展,而我国自解放后也有了高速度的进展,预计今后将有更多更新的芳香油在我国出现。

作者从事化学分析及有机化学工作将近三十年,接触的芳香油不在少数,因此对芳香油化学稍有经验。然在数十年的工作中,深感国内虽有很多各国有关芳香油的专著与资料,但能用作高等学校教材和供一般芳香油工作者参考,比较全面的不文版本还甚缺少。较好的专著,包括苏、英、美、德、法、日等国所出版者,为数甚多,往往一部著作即有六、七卷之多,对于外文基础较差或一般高等学校之初学者,中无困难。本书编著之目的,乃在搜集现有的专著,择其要义,予以阐述,以供有志于此者参阅之用。

芳香油的类别代表极广泛的有机化合物,品种不同,规格各异。且其物理及化学性质亦甚复杂。有时为了要了解某些芳香油的规格或其他有关问题,必须遍阅各书,始能得到比较的数据和规格,使读者感到不便。为此,作者在本书中将各种天然芳香油和芳香素;游离及人造芳香素;以及国产芳香油和芳香素,分别制表,详列规格,物理及化学性质等项,冀能使读者在查阅时稍感方便。

本书对芳香油化学的理论部分着重加以叙述,在编著中参考了苏、英、美、德、日、瑞士各国最新的理论,使读者在学习或参考中能获得最新的知识。同时对国产芳香油亦尽可能的予以介绍。主要的参考书籍有吉尔德迈斯特与霍夫曼(Gilde-meister, Hoffmann),古因索尔(Guenther),派莱(Rarry),韋斯特(West)及比杜金(Bedoukian)等人的专著以及各国药典等。

作者草成此书,由于工作条件与时间的限制,缺点错误在所难免,希望读者予以指正。

本书在译述方面承上海商品检验局郑心潜同志协助工作,特此志谢。

1957年12月 黄有熾于上海。

FC17/26 06

目 录

序言

第一章 概 論

1-1 香料,調味用香料与葯料貿易的发展	1
1-2 芳香油的历史	2
1-3 近十年来芳香油工业的发展情况	8
1-4 芳香油的世界年产量及其主要产区	10
1-5 香料的来源	12

第二章 香的理論

2-1 嗅觉的生理作用	14
2-2 嗅味的理論	16
2-3 嗅味的測定与分类	19

第三章 香料工作者的才能

3-1 香料工作者的活动范围	22
3-2 香料工作者对于嗅味的檢定	23
3-3 香料工作中的調香技术	26
3-4 調合香料的技术問題	27
3-5 皂用香料調制时应注意的技术問題	31

第四章 芳香油的生成

4-1 芳香油的生物生成过程与作用	33
4-2 芳香油含分化学的和生物化学的反应和它們相互間的关系	40

第五章 芳香油含分的系統划分

5-1 構成和分类	51
5-2 多萜类的立体异构化学	64

第六章 天然芳香油的制取

6-1 水汽蒸餾法	72
6-2 压榨法	73
6-3 萃取法	73
6-4 “濃縮油”“无萜油”和“无倍半萜油”	74
6-5 香草油的制取	75
6-6 薄荷油的制取	76
6-7 樟腦油的制取	77
6-8 枸橼类果油的制取	78

目 录

6-9 茉莉花油的制取	79
6-10 橡苔脂膏的制备	80

第七章 香料的合成

7-1 烃类	84
7-2 醇类	86
7-3 醛类	91
7-4 酮类及内酯	93
7-5 醚类	103
7-6 酯类	104
7-7 酚类	105
7-8 含氮化合物	107
7-9 缩醛类	108
7-10 大环酮类及其内酯类	109

第八章 天然芳香油

8-1 自然界中的存在	113
8-2 植物体中芳香油的鉴别	116
8-3 天然芳香油	117

主要的天然芳香油 次要的天然芳香油

第九章 国产芳香油

八角油 薷朮浸膏 樟脑油 樟脑 桂油 柏木油 香草油 丁香油 姜黄油 香附油 木香油 姜油 芳樟油 刺柏木油 乌药叶油 山苍子油 楠叶油 麝香油 薄荷油 薄荷脑 留兰香油 甘松油 松节油 麝香	164
--	-----

第十章 芳香素的物理和化学性质

10-1 最重要的芳香油含分的化学分类	178
10-2 本章内容的简单介绍	180
10-3 碳氢化合物类	182
10-4 醇类	214
10-5 醛类	254
10-6 酮类	261
10-7 酚类和酚醚类	293
10-8 甾类	300
10-9 酸类	301
10-10 酯类	308
10-11 内酯类, 香豆素类和苯酚呋喃类	314
10-12 呋喃衍生物类	320
10-13 氧化物类	321
10-14 含氮和含硫化合物类	323

第十一章 游离及人造芳香素

11-1 常遇的游离及人造芳香素	327
11-2 不常遇的游离及人造芳香素	332

第十二章 芳香油的檢驗

12-1 物理性質的檢驗	414
凝固点測定 熔点測定 沸点及蒸餾程測定 香味試驗	
12-2 化学性質的檢驗	417
总醇量測定 酯含量測定 伯醇含量測定 醛或酮含量測定 酸值測定 碘价測定	
皂化值測定 甲氧基測定 蒸发残渣測定 酚含量測定 樟腦含量測定 芳樟油中樟	
腦含量測定 芳樟醇含量測定 柏木腦含量測定 香茅芹子油萜酮含量測定 桉叶油	
素含量測定 黃樟油素含量測定 总香脂酸含量測定 驅蠟素含量測定 醇类鉴别法	
萜类与酮类鉴别法 乙醚松油酯的檢出 松节油的檢出 氯的檢出 酚的檢出	417

第十三章 芳香油的应用和保藏

13-1 芳香油的一般应用	432
13-2 芳香油在飲料、食品及菸草中的应用	433
13-3 芳香油的保藏	440

附 录

1. 主要的参考書刊及資料	442
2. 專題研究的参考文献	443

第一章 概 論

1-1 香料、調味用香料与葯料貿易的发展

古代的时候,有很多种类的植物和它們的产品,因有很好的香气和味道常被利用来作葯料或毒品。其中干的或是能保藏的植物料常以草药的形式在市場上进行交易。到后来人們对这些植物才进行了有系統的研究。随着医葯和其他科学,特别是近代有机化学的发展,使我們有可能在葯理上和生理上对这些草药和它們的浸出物作进一步的認識。

很古以前,人們是以金屬、珠宝、紡織品和染料作为交易的貨品。后来对于香料和調味用香料的需要增加,于是在亞洲和地中海之間,就有了貿易往来。当时的亞洲,劳动人民的文化程度較高,而所处的地域有着各种不同的气候,天然資源又极丰富,構成了与西方国家貿易的条件。在公元前 3000~2000 年就有商人成群結队往来于我国与巴比倫之間,后来伸展到黑海和地中海。在旧約时期阿拉伯成为香料貿易的中心。以后腓尼基人通过他們的殖民地卡太基,把貿易发展到直布罗陀,并且遍及西欧各地。羅馬帝国兴起后,他們的統治者对于奢侈品有很大的需要,于是香料和調味用香料成为一种商品。羅馬帝国灭亡后,在六至七世紀期間,波斯成为我国和西方国家貿易的樞紐。在七世紀时期阿拉伯人又代替了波斯人。巴格达 (Bagdad) 和巴斯拉 (Basra) (位于优弗拉底 Euphrātes 河上) 发展为东西貿易的中心。但在十四世紀的后半期由于战争的发生,这条东西的通路就此中断。

亞洲的富源,特别是香料和葯料,在十五至十六世紀时期曾經导致西方国家派遣商船队到东方来寻求富源。这些航海家們行动的结果,許多大陆被发现,世界各国的权势和貿易都起了很大的变化。自从开辟了直通印度的航路,以及南北美洲和澳洲的发现世界貿易主要的从陆地往来变为海上交往。同时香料和調味用香料也成为主要的商品。新大陆和非洲在葯料調味用香料和其他天然富源方面也逐漸发展起来。二十世紀的前半期由于經濟危机和两次世界大战以及殖民地的民族解放运动加速了資源的发展。苏联在它的廣闊的土地上种植芳香植物和香料植物。近年在勘查非洲和美洲的腹地植物資源的工作中,結果发现了不少种类葯物和芳香油的原料,这些发现只能說是开端,今后还有很大的发展前途。

历史的变迁,使中亞、南亞各国和南洋群島变为香料和調味用香料的世界市場。多少世紀以来,肉桂、丁香、豆蔻、肉豆蔻、胡椒和姜等被用来当作高貴的調味用香料。乳香、沒药和安息香是用作燃点的香原料。樟木、檀香和蘆薈木也都被采用。

1-2 芳香油的历史

1-1 古代及中古时期

如前所述,香料和調味用香料在古代的时候,即已当作交易的貨品。在举行宗教仪式中,往往要用到香料。木乃伊是在死者的遗体上使用香料,使他經久不腐。調味用香料也应用在日常的飲食品中。当时的人們还发现許多植物有消毒的功能,和对生理上能起一定的作用。于是把这些植物当作药料。僧侶大都懂得医道,他們为伤病的人进行土法治疗,所用的藥物也就是上面所說的那些植物。我国和印度的人民开化最早,古人已具科学知識。印度的僧侶极端保守,师傅不都傳給徒弟,以致很多宝貴的經驗都失傳了。根据印度古史所載,印度人早已懂得发酵的道理,他們还用土法蒸餾植物得到一些芳香油如玫瑰油,香草油和白菖油等。波斯人也知道蒸餾的方法,并設計簡單的蒸餾器。埃及位于三大洲的中心,他們曾經使用过火灶和蒸餾器,蒸餾酒和柏木(可能为松屬)。藥物和香妝品的科学也很发达。埃及人曾將这些知識傳給鄰国的希伯来人、希腊人和羅馬人。希腊人好理想,对于埃及所傳授的技术未能很好的鑽研,但他們又將这些知識傳給了別人。香料和調味用香料在希腊和小亞細亞等地使用的很多,特別是檀香。羅馬人坐享被征服民族的劳动果实,本身对科学和藥学很少有所貢獻。但他們对于奢侈品特別感到需要,使藥料和它們的浸出物的生产得到了强大的推动力量。他們利用太阳的热力將植物料浸在脂肪內来提制其中的芳香油分,这种生产方法在整个中古时期普遍的应用着。

經過一次历史上民族移动的紛乱和羅馬帝国的灭亡,許多古代的科学遗产因此丧失。阿拉伯經過宗教战争,許多圖書館遭到毀坏。但在九世紀时他們开始恢复埃及和希腊的自然科学。那时已經懂得分餾的蒸餾法。粗松香放在蒸餾罐中蒸餾而得松节油,冷凝液用蛇形裝置等。阿拉伯医学家吉勃(Geber)还奠定了煉丹术的基础,这对自然科学的发展有了一定的影响。阿拉伯的作家阿不尔卡斯(Abulcasis)詳細地叙述了有关蒸餾的技术。从十三世紀开始蒸餾植物料所得到的“芳香水”是用来治病的。他們記載了蒸餾迷迭香、香紫苏、苦杏仁、芸香、肉桂和白檀的各种方法。

十四世紀到十五世紀期間,在科学家派拉賽尔(Paracelsus)(1493~1541)

的影响下,有很多科学的发明。人們对于葯物有了更多的了解,各种揮发油的含份也經過分析和研究。当时所称的“蒸餾油”和我們現在所理解的不同。它們包括用各种方法制取的油类。例如蒸餾法,压榨法和萃取法等。他們称芳香油为“灵水”,因为可以用来治病。关于蒸餾技术的文献,斯特拉斯堡的医学家布朗斯維格(H. Brunschwig) (1450~1534) 編写的書中曾提到穗薰衣草油、松节油、杜松实油和迷迭香油。还曾提到树脂,香树脂和調味用香料的蒸餾。柯达斯(V. Cordus) (1515~1544)的書中也提到蒸餾技术的問題。盖世納(C. Gessner) (1515~1565)的著作曾將布郎斯維格的蒸餾法加以改进。在这时期“芳香油”和“芳香水”的界限划清了。

根据当时葯典文献的記載,列举各种芳香油的商品如下:

到十六世紀初期:安息香油、白葛油、柏木油、印度木香油、乳香油、玫瑰油、迷迭香油、香紫苏油、穗薰衣草油、松节油、杜松实油、肉桂油。

1500~1540: 蘆薈木油,欧白芷油,茴香油,小豆蔻油,卡波(carpo)香脂油,梔澄茄油,香旱芹子油,里班諾油(Libanotis oil),独活油,肉豆蔻油,帕斯汀油(Pastinak oil),平平納油(Pimpinell oil),黑胡椒油,芹子油,白檀油,杜松实油。

1540~1589: 土木香油,碱膠油(gum ammoniac oil),苦薄荷油(harehound oil),硬树脂油(gum animé oil),阿魏油,罗勒油,馬約蘭油,山百里香油,琥珀油,檸檬油,胡荽子油,蒔蘿油,唇形花油,欖香脂油,格蓬香脂油,高良姜油,愈創木油,洋甘菊油,留蘭香油,賴百当香脂油,薰衣草油,月桂油,香脂油(melisse oil),薄荷油,姬茴香油,沒药油,丁香油,防风根油,芹油,萆薢油(long pepper oil),香薄荷油(satureja oil),赫登馬油,橙皮油,艾油(tansy oil),野百里香油,芸香油,花梨木油(rhodium wood oil),番紅花油,山达膠油(sandarac oil),薩沙富拉斯油,黑香旱芹子油,苏合香油,梧桐树脂油(tacamahac oil),百里香油,鳶尾根油,苦艾油,斐梭浦油(hyssop oil),莪朮油(zedoary oil)等。

1589~1607: 油菜子油(chervil rape oil),薄荷油,薩比檜油。

1607~1652: 姜油,洋側柏油(arbor vitae oil),艾油(tanacetum balsmita oil)。

1652~1672: 加斯加利刺油(cascarilla oil),絲杉油,家油菜子油(garden chervil oil),蘭草油(eupatorium cannabinum oil),黑芥子油。

1672~1708: 纈草根油,青檸檬油,苦艾油(artemisia absinthium oil),黃楊木油(boxwood oil),因帕拉多利亞油(masterwort oil),橙花油,松叶油。

1708~1780: 苦杏仁油,玉树油。

二 新时代至 1800 年

在此时期中,各药业的实验室广泛地应用蒸馏法生产挥发性植物油。在设备方面几经改革而益臻完善。于是生产者对挥发油成份的研究亦感方便。蒸馏的油类不仅用于医药,亦供家庭使用,并作为交易的商品。根据文献所载,芳香油的种类1500年有13种,1540年有34种,1598年有108种。1708年见于税则的约有120种。芳香油精炼技术的改进促进了香精工业的发展。最初的香精商品称为“匈牙利水”,1725年德国产制的古龙香精(Eau de Cologne of Johann Maria Farina)当时人们亦皆以“匈牙利水”称之。

波海夫(H. Boerhave)(1668~1738)是荷兰里登(Leiden)大学药学和植物学的教授,他将挥发油分为两个组织部分,一个是水不溶的粗的树脂状物(不挥发部分)另一个是高度挥发而几乎没有重量的部分。后者所含的有效成分,即所谓芳香的含分。这种错误的理论与“燃素”(phlogiston)理论相类似,一直倡行到十八世纪末期。这种理论虽经著名科学家们根据事实和实验的论断一再予以驳斥,但仍继续发展。当时所有结晶性的游离香料都被称为“樟脑”类或“烧碱”类。这些科学家们方开始注意和测求芳香油的物理性质,如结晶性和溶解度等。

在科学家卡文迪许(Cavendish),胥黎(Scheele)普列斯来(Priestley)和拉瓦锡(Lavoisier)(1743~1794)等人的研究工作的影响下,证明“燃素”理论的错误,并确立了定性和定量化学分析的基础。

三 晚近时期

好顿(J. J. Houton)(1818)对松节油作了化学的分析,他发现其中碳原子和氢原子是以5:8的比数相结合,这和我们现在所确认的甲基丁二烯聚合物(半萜、倍半萜、二萜、三萜和橡胶等皆属之)的结构相符。

瑞典大化学家贝齐里士(Berzelius)将芳香油分为两个部分,固体物质称为斯蒂罗潑廷(stearoptene),液状物称为埃奈窩潑廷(elaeoptene)。

法国大化学家杜玛斯(J. B. Dumas)(1800~1884)对芳香油成份作了系统的分析。在1830年以后他分析了碳氢化合物,和含氧、含硫、含氮化合物,并将这些化合物分成类。

1837年里比格(J. Liebig)和伍勒(Wöhler)发表了关于苦杏仁油研究的工作,这项研究在化学和植物生理学方面都有很大的贡献。他们认为苦杏仁油中含有苦杏仁精(amygdalin),在酶素依姆尔新(emulsin)的作用下进行水解,生成苯甲醛,氢氰酸和葡萄糖。他们并认为挥发性芥子油在类似的情况下也能进行水解。这些研究结果后来都被证实了。

那时候为了从复杂的芳香油中将各个成份游离出来曾经应用物理的和化学的方法:

(一)用分餾法或水汽分餾法將揮发性含份与固体物質分离。

(二)用酸来处理芳香油,特别是用鹽酸。金德(Kindt)(1803)曾經得到氫氯化松节油精(人造樟腦)。还有在氧化反应中使用了鉻酸和硝酸。

貝斯洛特(Berthelot)(1827~1907)在1852~1863期間在碳氫化合物方面的研究对芳香油化学有很大的貢獻。这个法国化学家曾將氫氯化松节油精(即氯化龙腦)变成樟腦油精。并应用旋光度測定法將天然品和它們轉变后的产物系統地加以区别。

英国化学家鉄尔登(W. Tilden)(1842~1926)用結晶性亞硝酸酰氯化物的加成产物来鉴别萜类碳氫化合物。他第一个試將許多萜类化合物进行排队,但由于实验方面缺乏必要的条件,因此未能成功。

华莱(O. Wallach)(1847~1931)是德国的偉大化学家,他是近代萜类化学的創始者。他曾經將极其复杂的天然芳香油的各种含份进行排队,并拟定分离和特性的試驗法。他是在1884年当德国香料工业逐漸地在发展,同时在化学家赫斯(A. Hesse)、吉尔德迈斯特,貝特魯姆(Bertram),华尔巴姆(Walbaum)魏因好斯(Wienhaus)以及其他等人的协助下,进行这样艰巨的工作。华莱氏認為利用分餾法中的不同沸点的区别,不能很好的將萜类化合物和它們的异构体分离。为了提純的目的,可將萜类制成鹵素加成物,一般用溴或氫溴酸等。并制成无机含氮加成物如亞硝酸酰氯化物,亞硝酸鹽,含 N_2O_4 加成物(nitrosates),含 N_2O_3 加成物(nitrosites)和硝基胺化合物等。他对松节油精,樟腦油精,檸檬油精,松油精,消旋性檸檬油精和小茴香油精等萜类給予命名,并确定它們的特性。他对一些含氮化合物和有关萜类之間的关系作了研究。他对各个芳香單体作了沸点,溶点,比重,折光度和旋光度的測定,这对芳香油含份的游离和鉴别工作給予很大的便利。华莱氏的分析工作还联系到許多碳氫化合物的合成,分解反应,环的分裂和环的扩大等。他曾把研究的总结写成“萜和樟腦”一書。在香料工业中有很多方面是將华莱氏的研究成果应用到实际的生产中。

与华莱氏同时,貝耳(A. V. Baeyer)从1893年起对环形結構的萜类进行了一系列的研究工作。

另一德国化学家西姆莱(F. W. Semmler)(1860~1931)研究开鍵萜类的化学性質,特别是对于芳香油中的醇类和醛类的香叶醇,芳樟醇,檸檬醛,香草醛等,确定了它們的結構,并发现这些化合物很容易变成芳香族的聚繖花素(cymene),一如环形結構的萜类。后来他又研究其他萜类和倍半萜类的各种性質,并將很多萜类化合物的結構予以确定。他所著的“芳香油”一書詳列当时所有的芳香油和它們的含份。

萜类衍生物的结构往往由于它们的变化,尤其分子重排,在有机化学中是一个疑难的问题。俄国化学家华纳(G. Wagner)(1849~1903)在当时研究资料不足的情况下,成功地确定了松节油精和樟脑油精的结构。他在研究化学结构中找出了分子重排的规律,他的分子重排理论成为一个重要的化学反应,这就是“华纳氏分子重排”(Wagner Rearrangement)。虽然樟脑的结构经过数十年的研究,曾提出大约有三十多种的结构式,一直到1893年勃莱特(T. J. Brecht)才确定下来,这就是我们现在所共认的樟脑结构式。勃氏的结构式后来经过潘金(W. Perkin, Jr.)从樟脑酸合成樟脑而得到最后的确定。

西蒙生(J. L. Simonsen)研究萜(carane)的结构,分离并确定三种一萜烯(carene)的结构式。他又用合成的方法得到天然的萜类和它们的衍生物,于是确定了它们的结构式。

潘金合成消旋性柠檬油精,和松油醇等;康帕(G. Komppa)合成樟脑酸,樟脑和 α -松节油精,他们的贡献都是很大的。

戴尔斯(O. Diels)和阿尔德(K. Alder)的二烯合成(dienesynthesis)可能在生物化学方面有重大意义。利用这个方法可以制备象龙脑这类二环系化合物。

华莱氏在1920年基本上完成对萜类化学深入研究的工作。

范翁(G. Vayon),李德(J. Reed),黑格尔(W. Hückel),斯密特(H. Schmidt),特莱布司(W. Treibs)和普利劳(V. Prelog)等人在立体化学方面的研究,找出各种异构体相互间的关系。例如薄荷脑,香茅子薄荷脑(carvomenthols),龙脑,松坎醇(pinocampheols),小茴香醇以及有关的酮类,在分类方面和异构体的关系上都得到了解决。更艰巨的是对于倍半萜类,二萜类和三萜类等的空间结构和异构体的情况的阐明。

斯钦(H. Schinz)以及和他共同研究的化学家们在薰衣草油中发现,薰衣草醇(lavandulol),这是一种由不规则的甲基丁二烯缩合而得的萜醇。

蒂门(Tiemann)合成紫罗兰酮,为香料工业提供人造紫罗兰香精的原料并在天然油中发现此酮。卢齐卡(L. Ruzicka)在天然油中找到了茉莉酮。1948年他又与瑞士吉凡登公司(Givaudan Firm)的奈夫(Y. R. Naves)几乎同时发表关于合成三种鳶尾根酮研究的结果。经实验证明,这些合成品都属于甲基紫罗兰酮。他并将它们之间的立体异构关系加以阐明。

钦克(G. Schenk)和蔡格勒(K. Ziegler)成功的在 α -松油精(α -terpinene)的结构上面进行氧的1,4加成,得到合成的驱蛔素(ascaridole)。

关于天然的动物性香料,华尔巴姆(O. Walbaum)从麝香分离麝香酮,从灵猫的分泌物中分离灵猫香酮以及从秋葵子油中分离秋葵子内酯(ambrettolide)。在

前二十年中盧齊卡等人对这些复杂的化合物曾經作了不少的研究，結果确定麝香酮和灵猫香酮等都屬於大环化合物。

特萊布司 (W. Treibs) 利用丁香油中的倍半萜的自动氧化作用得到二环萜 β -丁香油精 (β -caryophyllene)，后来在丁香油中也发现了这个倍半萜。沙而姆 (F. Sorm) 根据測定紅外線光譜的結果，发现 β -丁香油精是由一个含有四碳环萜与九碳环萜的化合物。这种新的分子結構理論后来經巴頓 (D. A. R. Barton) 实验予以証明。同时一环萜忽布油精 (humulene) 的結構与丁香油精相似，故又名 α -丁香油精。此萜經克萊莫 (G. R. Clemo) 和哈里斯 (J. O. Harris) 証明，是一个含有十一碳环萜的化合物。

經典时代的萜类化学研究主要集中在簡單的碳环化合物以及芳香族化合物中各种芳香含份的研究上。对于大多数的多萜类 (polyterpenes)，只是指出研究的方向。但为了分析和确定各种常数起見，作了一些特性的鉴定和若干分类的工作。由于多萜类化合物的結構复杂，構成的原理不一，以及在分析中所用的脫落元素的方法又极繁复，以致研究多萜类的結構未能获得滿意的結果。在 1920 年以后，盧齊卡在这問題上，貢獻很大。他应用新的理論和新的实验方法来解決多萜类的結構。于是倍半萜，二萜和三萜这类化合物成为研究有机化学的中心。盧氏的理論和方法使极为广泛的多萜类在結構方面和相互間的化学的以及生物学的关系得到了明确。根据盧氏的理論，所有甲基丁二烯 (isoprene) 或异戊烷 (isopentane) 的聚合物都是很有規則的首尾相連，構成許許多多的萜类化合物。早在盧氏以前，华莱和西姆莱已預知萜类和倍半萜类可能有上述的关系，但未能用实验的方法，予以証明，而盧氏的理論則已应用到所有的多萜类。其实驗方法的基础，主要的是利用去氫的反应。

貝耳和維尔吉尔 (Villiger) 將檸檬油精进行溴化，然后再脫溴而得对(位)聚橄花素。

維斯脫堡 (Vesterberg) 利用硫的作用將松脂酸 (abietic acid) 去氫而得三环的藁 (retene)。盧齊卡首先認為这种去氫的方法能幫助我們了解多萜类的結構。实际上許多倍半萜，二萜和三萜都可用硫來脫氫，使它們变成二环到五环芳香族碳氫化合物，有时还可以变成酚类。这样就可以用最快速的方法測定萜类的碳結構。戴耳氏曾用硒代替硫，并使用活潑的金屬催化劑使去氫作用加速。

普发 (Pfau) 和普賴特納 (P. A. Plattner) 研究倍半萜的去氫作用而得到藍香油烴 (azulenes) 这类化合物。

杜邦 (G. Dupont) 和沙而姆等人应用物理的方法研究多萜类的性質这种方法包括多种的光学測定，如利用紫外綫，紅外線，拉曼光譜 (Raman spectra)，X射綫

和电子光谱等。

盧齐卡研究倍半萜,如桉叶油醇(eudesmol),阿蘭吐內酯(alantolactone),白檀油醇,苦艾油酮(artemisia ketone)等。西蒙生也研究了一些倍半萜酮的性質,普賴特納研究阿特蘭酮(atlantone),岩蘭草酮(vetivone)和愈創木脂醇(guaiol)等。特萊布司研究派超力油醇,纈草根油醇(Kesso alcohol)和白菖酮(calameone)等。

沙而姆(F. Sorm)始創色层分析法,利用此法可將倍半萜类依次分离。

盧齐卡对于二萜类的树脂酸作了很多的研究。植物所含的三萜类,如樺皮脂(betulin)或皂素中的配醣物也是經盧齐卡和英国化学家貝尔汉姆(Bilham)和巴頓(H. R. Barton)在很短的时期內确定的。

香豆素的結構是經斯巴斯(E. Späth)研究后而确定的。

沙潤森(N. A. Sørensen)和特萊布司在芳香油中发现乙炔的衍生物;耳德門(H. Erdtmann)和諾佐(T. Nozoe)发现特魯波隆(tropolone)衍生物,扩大了有机化合物的种类。

許多化学家經過实验和研究,証明多萜类的分子結構往往不符合甲基丁二烯聚合的規則。这是因为原有的結構通过一系列的分子重排而有所改变。米尔温(Meerwein)認為这种改变是由于不稳定离子的影响。

多萜类在植物中的形成,曾有各种不同的假說,但經华納-焦里格(T. Wagner-Jauregg)和楞奈滋(T. Lennartz)諸氏的实验証明,多萜是由甲基丁二烯聚合而成。

利用放射性碳原子的作用,探知植物中甾醇的構架(steroid-frame)(部分具有甲基丁二烯結構)是从醋酸經生化作用合成。多萜类有时是由乙酰乙酸和醣在新陈代谢中的中間产物結合而成。根据这些資料,多萜类是可以人工合成的。

近代研究芳香油的含份大都应用最新的科学方法。在理論方面,物理化学和生理化学对了解植物的成份有很大的帮助。在研究芳香油的同时,对其他自然科学也有很大的貢獻。

在1900年以后,由于煤膏工业的发展,許多芳香油可用人工合成法制成。乙炔也是合成的重要原料之一。芳香油的合成成为香料工业开拓广闊的前途。目前正在生产大量的合成品如香叶醇、茉莉酮、鳶尾根酮、香蘭素、香豆素和人造麝香等。

以上关于芳香油的历史叙述,仅就其发展过程摘要引录。以篇幅所限,未能將整个芳香油工业的史实一一記載。

1-3 近十年来芳香油工业的发展情况

芳香油系从世界各处土生的芳香植物中所取得。产制的方法一部分还是采用

最原始的方法。如禾本科植物的油，八角油和桂油等，就是用这种方法来生产的。在英、美、法、德等国有很多大型的芳香油工厂，这些厂都有五十余年的历史。他们从各地运来芳香植物的原料如檀香，岩蘭草根，派超力叶以及其他原料，在厂内进行蒸馏，制成各种芳香油。

受两次世界大战的影响，帝国主义的主要原料加工場地由于民族解放运动的兴起，使他们失去了控制权。因此在最近三十年間，有許多新的工厂建立起来。他们生产的盲目性，加上相互竞争的结果，致使芳香油的价格趋于下落。又因运费增加，从远地运来原料，生产的成本过高，不甚经济，于是就在原产地进行小规模的加工。例如印度的檀香，中美危地馬拉与巴西的伽罗木，呂友联島，海地与印度的岩蘭草根，苏門答腊的派超力叶等都是在当地自产自銷。产制的方法仍沿用原始的蒸馏法。

有些地区建立芳香油工业的历史相当悠久，甚至有設厂在百年以上的。这些厂專門生产特种的芳香油，如保加利亞产制玫瑰油。西班牙产制唇形科植物的油和桉叶油。意大利南部产制枸橼果类油。我国台湾和日本产制樟腦油。广西产八角油等。保加利亞，西班牙和澳大利亞生产芳香油都是利用现代化的设备。

在第二次世界大战以后，芳香油工业有了新的发展，在中美的洪都拉斯和危地馬拉；南美洲的巴西和阿根廷以及美国的佛罗立达州等处都建立了新式的工厂。在战争期間，航路受到影响，美国不得不在国内和在它政治势力范围内的国家里种植一些过去只在亞、非和南海地区所生長的那些芳香植物。如危地馬拉、巴西、巴拉圭和海地种植，香草和檸檬草；海地亦培植岩蘭草；佛罗立达州广植枸橼类果树；巴西和阿根廷移植薄荷（包括 *Mentha arvensis* 和它的变种 *Mentha piperascens* 及 *Mentha piperita*）。

我国和印度現正利用国内的資源，进行各种芳香油的生产。其他各国在芳香油工业方面亦各有发展，这些发展包括利用新式的设备，和組織大规模的勘査队，到未开发地区去寻找新的品种等。

• 原始芳香油的生产，系采集野生植物或在小规模的园圃中种植一些芳香植物作为原料而制得少数芳香油的产品。当芳香油的生产发展成为正式的工业，在培植方面就施用各种化学肥料，并使用各种除治农业病虫害的药剂，同时利用新式的工具与机械，使产品数量和質量都有很大的提高。在选种方面，已經注意培植产油量高的芳香植物，并研究各种生長的件条等等。目前需要做的一项重要工作，是对那些未接触过的植物进行系統的研究。

大型工厂生产的芳香油，数量虽多，而小型和中型工厂生产的芳香油在世界产量中亦占相当的优势，这种情况比本世紀头十年的情况，显得格外突出。

我們对于天然芳香油的知識还不够丰富,这一方面的工作有待进一步的充实。为了更好的研究芳香植物来源,有些参考文献和資料,可供我們参閱。安格勒^① (Engler)所編的“大植物图鉴”編列了 320 科的植物。瓊斯^② (Jones) 对現有的植物作了統計和研究。在他的总結中提到,裸子植物的松柏科有 50 屬和 550 种。被子植物的禾本科有 3,000 屬和 50,000 种。樟科有 9,500 屬和 200,000 种。在这样的广泛的植物科屬中,目前在科学研究上或工业上所被利用的芳香油类,属于裸子植物松柏科的只有 4 屬和 13 种。属于被子植物的有 49 屬和 153 种。由此可見,我們在芳香植物的范围內还有許多工作可做。

1-4 芳香油的世界年产量及其主要产区

有关芳香油的世界产量的統計資料很不完全,而且統計的数字缺乏可靠性。根据 1947~1948 的資料,可以得到一个比較近似的統計。下列各表分別將芳香油的主要产区按区域、緯度和种类加以划分,并按芳香植物所屬的科屬將芳香油的年产量加以統計。

表 1-1 世界各区域芳香油的年产量

亞洲(不包括苏联)	8,950 吨
美洲	2,900 吨
欧洲(包括苏联)	2,200 吨
非洲	1,260 吨
澳洲	920 吨
印度尼西亞(爪哇,苏門答臘)	900 吨

上列数字不包括松节油的年产量,因为松节油在工业上主要是用作油漆的溶剂,或其他的用途,如制造合成樟腦等。

表 1-2 按緯度划分的芳香油的年产量(不包括松节油)

緯度 0~10°	約 2,000 吨
緯度 10~20°	約 3,200 吨
緯度 20~30°	約 4,800 吨
緯度 30~40°	約 4,700 吨
緯度 40~50°	約 2,200 吨

由于所处緯度的不同,气候的差別很大,因之生長的芳香植物亦各有不同。一般認為处在緯度 20~40° 的地区,最适于芳香植物的生長。

在緯度 50~70° 左右,主要生产松节油。在热带地区(緯度 0~20°) 禾本科植

① Angler, A. "Syllabus der Pflanzenfamilien" (Berlin, 1936).

② Jones, G. N. "A Summary of our Present Botanical Knowledge (Sci. monthly, May, 1951)"