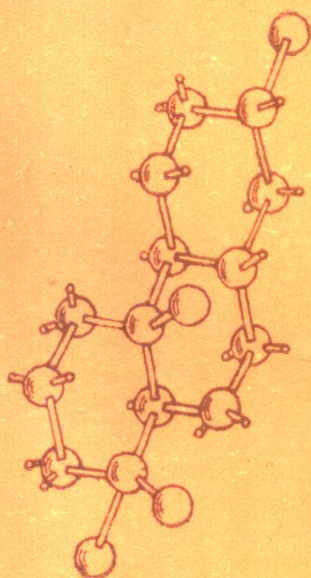


全国“星火计划”丛书

松香松节油深度加工 技术与利用

陈素文 编著



中国林业出版社

全国“星火计划”丛书

松香松节油深加工技术与利用

陈素文 编著

中国林业出版社

图书在版编目(CIP)数据

松香松节油深度加工技术与利用/陈素文编著.-北京:中国林业出版社,1997.1

ISBN 7-5038-1669-4

I. 松… II. 陈… III. ①松香-精制处理-加工-技术 ②松节油-精制处理-加工-技术 IV. TQ351.47

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第12513号

中国林业出版社出版

(100009 北京西城区刘海胡同7号)

河北三河科教印刷包装集团印刷 新华书店北京发行所发行

1997年1月第1版 1997年1月第1次印刷

开本:850mm×1168mm 1/32 印张:8.5

250字/行 印数:1~3000册

定价:12.80元

序 一

经党中央、国务院批准实施的“星火计划”，其目的是把科学技术引向农村，以振兴农村经济，促进农村经济结构的改革，意义深远。

实施“星火计划”的目标之一是，在农村知识青年中培训一批技术骨干和乡镇企业骨干，使之掌握一、二门先进的适用技术或基本的乡镇企业管理知识。为此，亟需出版《“星火计划”丛书》，以保证教学质量。

中国出版工作者协会科技出版工作委员会主动提出愿意组织全国各科技出版社共同协作出版《“星火计划”丛书》，为“星火计划”服务。据此，国家科委决定委托中国出版工作者协会科技出版工作委员会组织出版《全国“星火计划”丛书》，并要求出版物科学性、针对性强，覆盖面广，理论联系实际，文字通俗易懂。

愿《全国“星火计划”丛书》的出版能促进科技的“星火”在广大农村逐渐形成“燎原”之势。同时，我们也希望广大读者对《全国“星火计划”丛书》的不足之处乃至缺点、错误提出批评和建议，以便不断改进提高。

《全国“星火计划”丛书》编委会

1987年4月28日

序 二

松香(Rosin)、松节油(Turps or Turpentine Oil)是两种重要的基本化工原料。其应用涉及到 300 多个行业,除应用于涂料、胶粘剂、油墨、造纸、肥皂、金属加工、合成橡胶、建材等传统工业作原材料之外,目前被有机合成工业视为极有潜力开发合成各种精细化学产品、合成新型高分子材料的唯一世界性的丰富的再生资源。我国松脂资源丰富,松香、松节油生产在世界上占有重要位置。

松香、松节油的深度加工,不仅能改造产品本身的缺陷,更有利于传统的利用。而且在扩大松香、松节油的新用途,提供更多、更有价值的新产品,提高企业的经济效益,以适应现代科学技术的发展。我国在开发深加工产品方面近年来取得较大的进展,但无论是在品种、数量、质量上,还是在采用先进技术和先进设备方面,与国外松香、松节油的深度加工相比尚有差距。

松香、松节油深度加工与利用,实质是对萜类化合物的开发与利用。因为松香、松节油其基本组分和分子基本骨架均属于萜烯化合物,开发的深加工产品大多与萜类化合物有关。

因此,在研究松香、松节油深度加工的同时,除应具备较深的化工、有机合成、高分子化学基础知识外,还应对有关萜类化合物的基础知识有系统的了解和掌握,以便于利用其物料性质,在开发新产品选择合成路线、合成技术手段上,能有更开阔的思路。

《松香松节油深度加工技术与利用》一书作者,在总结多年的教学经验及研究成果的基础上,重点地、系统地收集了国内外松香、松节油先进的加工技术和基础理论资料,编写成此书,为我国松香行业技术人员提供了一本有益的参考书。

本书的编著出版,将为振兴我国松香产业起到一定的促进作用。

陈广泰

1996年3月

前 言

我国是松香生产大国,其产量和出口量均居世界第一位。但是,我国松香产品品种单一,仍处于初级产品阶段。为了尽快提高对松香、松节油进行一次、二次、多次再加工水平,使其产品特性满足更高、更深层次应用领域的需要,这是当前我国松香工业发展的必然趋势。

本书在编著过程中,从认识松香、松节油的分子特性入手,探讨了松香、松节油的深加工方向、途径、方法和最佳工艺条件。在有关松香、松节油深加工产品的论述中,重点阐述其反应机理、催化剂的选择、应用,以及催化剂与反应物的分子结构和官能团间的内在联系,旨在为松香、松节油深度加工中应用到的多相催化反应、相转移催化反应、光化学反应机理及应用等提供基本概念和理论,为在松香、松节油深加工产品开发,设计工艺路线,选择生产技术和设备,打下扎实的基础。

中国金龙松香集团公司为了促进松香、松节油深加工发展,对该书的出版给予大力支持和帮助,并请中国林业科学研究院南京林产化学工业研究所有关同志在百忙之中审阅了全稿,中国金龙松香集团公司秘书长陈广泰为本书写序,在此表示衷心的感谢。

本书可作为林产化学加工专业本科生的参考教材,又可作为松香行业产品深加工的技术资料。

编 者

1996年3月

目 录

序 一	
序 二	
前 言	

第一部分 松香再加工技术与利用

§ 1 概述	1
一、萜的含义及分类原则	1
二、萜类化合物生物合成途径	2
三、萜类化合物的一些性质	4
§ 2 松香再加工技术的提出	12
一、松香再加工的原因	12
二、松香的传统用途	12
三、松香在传统使用中存在的问题	16
§ 3 松香再加工的理论基础	17
一、松脂、松香的组成及其理化性质	17
二、松香再加工产品的分类原则	34
§ 4 几种重要松香改性产品的生产	36
一、氢化松香的生产	36
二、歧化松香的生产	63
三、聚合松香的生产	72
§ 5 树脂酸与烯烃类化合物的加成产物生产及其利用	90
一、概述	90
二、马来松香生产及利用	91
三、松香改性不饱和聚酯树脂生产	97
四、松香与苯乙烯的加成物与利用	102

目 录

五、松香与环戊二烯及其衍生物的加成物和利用	102
六、松香酯生产松香二卤环丙烷衍生物	103
七、树脂酸的过氧化物和环氧化物	103
§ 6 松香与酚类甲醛物质取代加成产物的利用	104
一、枞酸中共轭双键与苯酚发生取代加成反应	104
二、松香改性酚醛树脂	105
三、松香与甲醛的取代加成反应物及其利用	106
§ 7 松香衍生物制备与利用	111
一、树脂酸盐类产品	111
二、树脂酸酯类产品	113
三、松香胺生产	116
§ 8 松香合成其他产品	128
一、松香合成各种表面活性剂	128
二、松香的羰基化反应产物	130
三、氯化松香生产技术及其利用	132

第二部分 松节油深度加工技术与利用

§ 1 松节油半合成香料的基本知识	137
一、香料工业的特点	137
二、香料、香精、精油的基本含义	138
三、香料生产与香料化学的关系	140
四、香料的性质确定香料在调配香精中的位置	141
五、松节油合成香料有效组分及其理论依据	142
§ 2 以蒎烯为起始原料合成系列香料路线和技术措施	143
一、以 α -蒎烯在酸质子催化下,进行水合加成反应为 代表的合成路线	143
二、以 α -蒎烯为起始原料合成花香型香料路线	149
三、以 β -蒎烯为起始原料合成系列香料路线	169

目 录

§ 3 合成檀香型、麝香型系列香料及技术措施	171
檀香型香料	171
一、人造檀香香料分类	172
二、檀香型香料的合成	174
麝香型香料	193
一、来源、性质及用途	193
二、麝香型香料的分类及其生产	194
§ 4 以 α -, β -蒎烯、树脂酸合成龙涎香型香料	201
一、来源、性质及用途	201
二、龙涎香型香料代用品的合成	202
§ 5 以倍半萜烯为起始原料合成香料路线	203
一、概述	203
二、倍半萜烯半合成系列香料路线	204
三、合成香料常用的设备	207
§ 6 α -蒎烯合成樟脑与正龙脑	211
一、 α -蒎烯合成樟脑	213
二、 α -蒎烯合成正龙脑生产	228
§ 7 松节油合成萜烯树脂	235
一、概述	235
二、合成萜烯树脂的基本工艺过程	236
三、各种萜烯树脂的聚合机理	237
四、萜烯树脂聚合过程中主要影响因素及最佳条件 的确定	244
§ 8 松节油合成其他的精细化学产品	246
一、松节油合成萜类驱避剂	246
二、松节油合成甜味素	251
主要参考文献	255

第一部分 松香再加工技术与利用

§ 1 概述

无论是松香、松节油产品本身,还是开拓、利用松香、松节油的深度加工产品都涉及到萜类化合物,都必须从掌握其萜类化合物的物料性质,依据萜类化学基础知识思考、处理有关技术问题。

一、萜的含义及分类原则

凡是遵照异戊二烯(Isoprene)法则,以异戊二烯首尾或尾尾或不按照顺序相连而互相聚合的物质均称为萜烯(Terpenes)类物质。此类物质易形成多种衍生物,如:醇类、醛类、酮类、氧化物、过氧化物、卤化衍生物或与糖形成甙等。故通常把萜烯衍生物称为萜类化合物(Terpenoids),亦称萜类似物。

萜在植物界分布极广,其内容非常丰富,萜类化合物是多种工业的重要原料和多种精细化学品的基本组分,如精油(essential oil)、松节油(turps)、松香(rosin)、树脂(resin)、橡胶(rubber)、生物碱(alkaloids)、色素(pigment)、皂甙类(glycosides)、香料(perfume)以及多种重要药用物质的基本有效组分均属此范围。因此,对萜类化学的研究实际上是对上述各类产品(原料)在物料性质上更深层次的了解和掌握,从而在原料的综合利用、产品的改性、深度的分子水平综合利用、扩大产品的用途等方面,开拓思路,为其提供理论依据。

萜类化合物的分类原则通常以化合物中所包含的异戊二烯节数,或按组成碳架的碳原子数进行分类。即可分为单萜($C_{10}H_{16}$) (monoterpenoid)、倍半萜($C_{15}H_{24}$) (sesquiterpenoid)。这两类化合

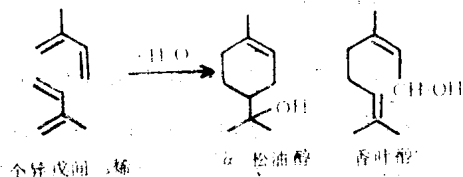
物是构成精油即挥发油(volatile oils)[又称芳香油(aromatic oils)]、香料、多种药用物质重要成分和骨架,是香料工业、医药工业不可缺少的原料;二萜($C_{20}H_{32}$)₂(diterpenoid),此类物质不能被水蒸汽蒸馏,属于不挥发性物质,是形成树脂酸、二萜甾类及多种药用物质的重要组分和骨架;二倍半萜($C_{25}H_{40}$)₂(sesterterpenoids),此类物质多为菌类代谢物,是多种中草药的基本组分;三萜($C_{30}H_{48}$)₂(triterpenoid),是构成植物三萜类皂甙、树脂、多种药用物质的基本骨架;四萜($C_{40}H_{64}$)₂(tetraeterpenoids),是植物中一些脂溶性色素,一般显红色、橙色、黄色的结晶物,其碳氢化合物在空气中不稳定,常由空气氧化而树脂化;多萜($C_{50}H_{78}$)_n或称复萜($C_{50}H_{78}$)_n(polyterpenoid),是构成天然橡胶的基本骨架。在各个萜中,又根据化合物分子结构差异尚可分为无环、单环、双环、三环、四环、五环萜类化合物。

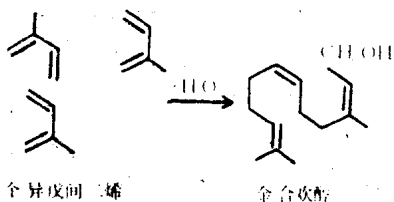
二、萜类化合物生物合成途径

关于萜类化合物生物合成途径,尚未获得最后明确的结论,但有几种假设和推测。研究其生物合成途径有助于进一步了解萜类化合物的结构、性质,为人工合成开发新产品、开拓新用途,提供更可靠、更合理的路线和途径。生物合成途径有如下几种说法:

1. 异戊间二烯聚合说

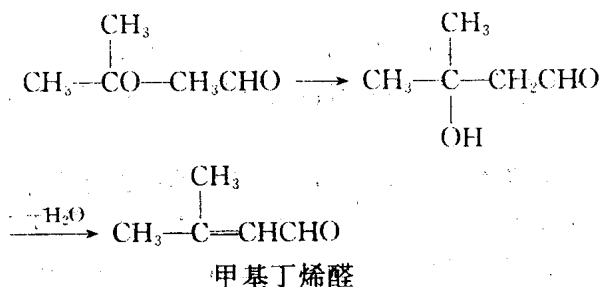
把萜类视作由 C_5H_8 的构成单位象砌砖似的衍化而成,所有的萜类化合物都是异戊间二烯的聚合体。瓦格纳(Wagner)、焦时格(Jauregg)和伦奈滋(Lannartz)等人作了证实,它们是由二个或三个异戊间二烯的缩合,再经加水得到无环和环状的萜醇。





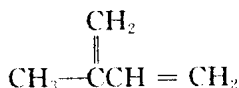
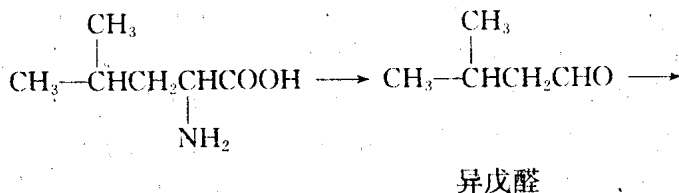
2. 醇醛缩合说

优勒(Von Euler)提出了乙醛和丙酮在植物细胞中,通过醇醛缩合从而生成甲基丁烯醛的见解,并认为它是萜类生成的母体。



3. 氨基酸生源说

弗朗斯柯尼(Francesconi)、法沃斯基(Faworsky)和累贝德娃(Lebedewa)认为支链氨基酸的异亮氨酸可视为萜类的生源母体。



异戊间二烯

4. 活性醋酸的乙酰乙酸说

虽然根据兰登(Langdon)和布劳许(Bloch)的理论,认为每个

异戊间二烯是由二分子醋酸所构成,但海根-斯密特(Haagen-Smitt)认为萜类生成之前,首先从活性醋酸生成中间产物的乙酰基乙酰代辅酶 A (aceto-acetyl-Co-enzyme A) (简称 Co-A),是从二分子乙酰代辅酶 A 生成而得,再经与其他的乙酰代辅酶 A 相反应,从而生成 β -羟基- β -甲基-戊二酰-辅酶-A (β -hydroxy- β -methyl-glutararyl Co-A),再经反复反应生成 β -甲基-异戊酰-辅酶-A (β -methyl-isovaleryl Co-A) 或 β -甲基-巴豆酸 (β -methyl-crotonic acid),再经过半量体的头尾结合生成金合欢醇型化合物或更高的萜类。

5. 3-甲基-3,5-二羟基戊酸(mevalonic acid)学说

这是最近倡导的萜类生源学说,所有萜类来自 3-甲基-3,5-二羟基戊酸。

现有报道,在萜类生物合成中,基本碳链的形成通常由二个异戊间二烯(C_5)的基本构成单位的缩合延长碳链而成,但其中比较重要的过程是焦磷酸香叶酯的生物合成。由乙酰代辅酶 A 生成 3-甲基 3,5-二羟基戊酸,再经焦磷酸异戊烯酯(Isopentenyl Pyrophosphate, 缩写为 IPP)的异构化生成焦磷酸二甲基烯丙酯(dimethylallyl pyrophosphate, 缩写为 DMAPP)。然后 IPP 与 DMAPP 反式缩合,从而生成焦磷酸香叶酯(geranyl pyrophosphate),而经两者的顺式缩合,则生成焦磷酸橙花酯。焦磷酸香叶酯为单萜生物合成的前驱体,而焦磷酸橙花酯则是转变成环状单萜的有效前驱体。至于倍半萜的生物合成,是通过焦磷酸金合欢酶的作用而合成,无论反、反和顺、反-焦磷酸金合欢酯则认为是倍半萜类生物合成的前驱体。

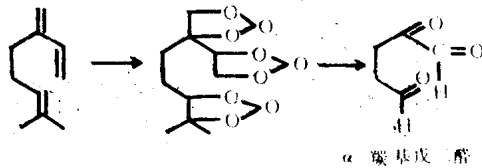
三、萜类化合物的一些性质

萜类植物成分的范围很广,有的是芳香性的液体,有的在常温下是结晶性固体,有的有挥发性,有的没有挥发性……,彼此间有许多不相同的性质,但都是由同一生源途径衍变而来,在化学组成

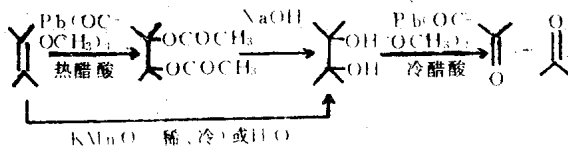
方面还存在一定的联系,或多或少有相似之处。例如其分子中绝大多数都带有碳甲基($\text{C}-\text{CH}_3$)或偕碳二甲基($\text{C}(\text{CH}_3)_2$)或异丙烯基($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)、双键、共轭双键或活泼性的氢原子等,从而具有一些相同的理化性质和化学反应,这些相同的性质和反应对于测定萜类成分的化学结构有重要意义。例如:

1. 氧化反应

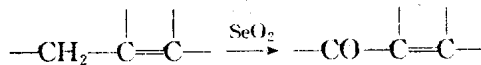
不同的氧化剂在不同的情况下,可以将萜类成分中不同的基团氧化,生成不同的产物。例如,铬酸可以氧化碳甲基和偕碳二甲基生成醋酸;臭氧的氧化反应是裂解双键的有价值反应,能够通过臭氧化反应的产物以测定萜类成分结构中双键的位置。如:



四醋酸铅也是氧化双键的试剂,曾广泛应用在萜类成分的化学研究工作中,其氧化裂解的情况可表示如下:

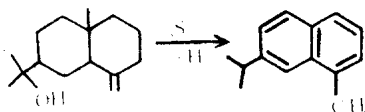


过氧化氢或冷稀高锰酸钾溶液可以氧化双键生成邻二醇,而二氧化硒则能使丙烯基中的 $-\text{CH}_2-$ 氧化转为羰基。

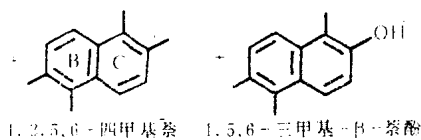
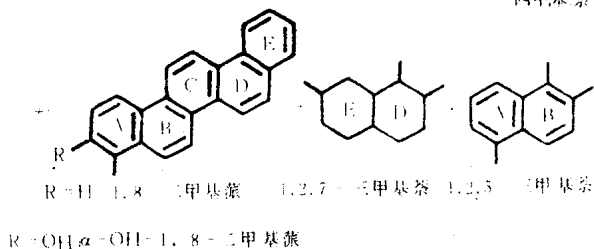
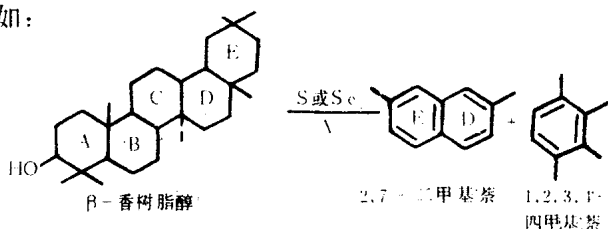


2. 脱氢反应

脱氢反应可认为是氧化反应的一种,是研究萜类特别是环萜类成分化学结构中一种很有价值的反应。将萜类成分和硫或硒在惰性气流中加热(200~300℃),环萜的碳架因脱氢转变为芳香烃类衍生物,有时复杂的环可能裂解,有时也可能有环合反应同时存在。如:



三萜类化合物在脱氢反应过程中,碳架一般裂解,形成数种芳烃。如:



从 β -香树脂醇脱氢生成1,8-二甲基蒎(1,8-dimethyl picene)和 α -羟基-1,8-二甲基蒎,说明此类化合物具有类似蒎的五环碳架,而且在1,8位各有取代的甲基;从其裂片判断1,2,7-三甲基蒎和2,7-二甲基蒎来自 β -香树脂醇的D环和E环;1,2,3,4-四甲基蒎来自D环;1,2,5,6-四甲基蒎来自B环和C环,而1,2,3,5-四甲基蒎和1,5,6-三甲基- β -蒎酚各来自A环和B环。由这些产物足以说明羟基在5元环中的位置,从而可推知此类三萜的基本结构。

3. Wagner-Meerwein 重排

萜类分子受酸性试剂作用,使碳架改变,或使分子中的官能团在分子中发生转移,尤其是双环萜化合物在消除反应、加成反应或亲核取代反应时,经常发生Wagner-Meerwein重排。如由莰烯(camphene)与HCl加成生成异氯化龙脂(isoborn chloride)。

萜类物质的分子重排产物取决于重排条件和重排的酸性试剂种类。

4. 加成反应

萜类成分的双键都能与氢卤酸类如氢碘酸或氯化氢在冰醋酸溶液中反应,生成结晶状加成产物,也能吸收溴(于冰醋酸或乙醚-酒精溶液中)生成溴化物而具有一定的理化性质。如果混合冰醋酸和亚硝酸钠振摇则生成亚氮氧化物或伪亚氮氧化物而显特殊颜色。

假若将未饱和的萜类成分加亚硝酸戊酯和浓盐酸混合振摇并保持低温,再加入少量酒精或冰醋酸,即有萜类的氯化亚硝基衍生物生成,具有特殊的颜色。

此类亚硝基衍生物(包括亚氮氧化物和氯化亚硝基衍生物)多呈蓝色或蓝绿色,都易聚合生成无色的二聚物,不过二聚物受热至熔融或成为溶液时,又能转变为蓝色或蓝绿色的单分子化合物。