

現代工業小叢書

人造香料

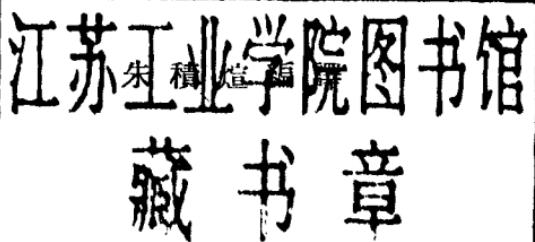
朱積煊編譯



商務印書館

現代工業小叢書

人 造 香 料



商務印書館發行

(68329)

現代工業人造香料
小叢書

★ 版權所有 ★

編譯者 朱 積 煉

發行者 商務印書館
上海河南中路二十一號

印刷者 商務印書館

上海及各地

發行所 商務印書館

1935年7月初版 基價2·8元
1950年6月5版

例 言

一、人造香料，爲日用必需品之一種。國人經濟，年耗於此者，不知幾萬金。故本書對於製法之序述特詳，冀有以謀塞漏卮焉。

二、本書化學譯名，概照化學命名原則；普通名稱，沿用百科名彙所列之名詞。

三、本書參考文獻，有如次列數種：

E. J. Parry: The Chemistry of Essential Oils and Artificial Perfumes, Vol. II.

E. Gildemeister: The Volatile Oils, Vol. I.

J. B. Cohen: Practical Organic Chemistry.

L. Gattermann: The Practical Methods of Organic Chemistry.

E. Fischer: Preparation of Organic Com-

pounds.

Rogers: Industrial Chemistry, Vol. II.

E. E. Slosson: Creative Chemistry.

Kingzett's: Chemical Encyclopaedia.

四、本書如有錯誤並增刪之處，尚希閱者不吝賜教。

二十三年八月編者謹識

目 錄

第一章	引言	1—4
香料之名貴——化學創造給予人類之快感		
——人造香料之來源及其構成——人造香料之應用法——人造香料之首創者——人造香料與時代		
——人造香料之分類。		
第二章	碳化氫	5—8
桂精——二苯甲烷——樟腦精——Cymene.		
第三章	醇類	9—15
Ethyl-Amyl Carbinol——香葉油精——雄 刈萱醇——Menth-o-citronellol——Methyl Hep- tenol——Methyl Heptylene Carbinol——苯醇 ——苯乙醇——苯丙醇——苯丙烯醇—— Dihy- dro carveol——Teresantalol——薄荷腦——異性		

龍腦。

第四章 酯類 16—30

甲醇之酯類——苯甲酸乙酯——丁酸乙酯——
 戊酸乙酯——苯丙烯酸乙酯——丙二酸乙酯
 ——乙酮乙酸乙酯——戊醇之酯類——Geranyl
 酯類——苄酯類——Bornyl酯類——Citronellyl
 酯類——Cinnamyl酯類——Terpinyl酯類——
 苯甲酯類——Styrolyl酯類——Menthyl酯類。

第五章 醛類 31—41

脂肪族醛類——枸橼醛——雄刈萱醛——苯
 甲醛——酚甲醛——苯丙烯醛——苯乙醛——
 Methoxy Cinnamic Aldehyde——Anisic Alde-
 hyde——香蘭精——洋茉莉——Asarylic Alde-
 hyde。

第六章 酮類 42—51

紫蘿蘭酮——檀香酮——Sabina Ketone
 ——Dihydrocarvone——Pinocamphone——薄
 荷酮——樟腦——苯乙酮——甲苯乙酮——苄丙

烯酮——二苯甲酮——Paconol——Diosphenol。	
第七章 酚類及醚類	52—56
甲·苯醚——乙·苯醚——苯醚——Thymol ——Hydroquinone Ethyl Ether—— β ·萘酚·甲· 醚—— β ·萘酚·乙·醚。	
第八章 內酯類	57—59
香豆精	
第九章 含氮及硫化物	60—65
一、含氮化物——硝基苯——人造麝香—— Damascenine——Indol——二、硫化物——異性 硫氰基化丙烯酯—— <i>p</i> -Oxybenzyl Isothiocyanate	
第十章 酸類	66—74
甲酸——苯甲酸——酚甲酸——苯乙酸—— 苯丙烯酸——苯丙酸——氨基苯甲酸。	

人造香料

第一章

引言

香料大半具於植物之花中，取之非易；故產量少而價值昂；於是人造香料應運而生，雖其香氣不及天然品之佳，然價工省，製造易，已代天然品而佔實用上之重要地位，此乃化學家巧奪天功之力也。

從古代迄十八世紀末葉，亞洲商人，不懼野人之襲劫，結隊旅行於菲洲之沙漠；葡萄牙，西班牙人乘三桅一葉之扁舟，冒好望角之巨浪，無不希將貨物換取價昂質小之香料與寶石。如能取得半瓶香精，樟腦數袋，則其跋涉已不爲虛，且足償其冒險之艱苦而有餘，後此可擁資稱富。

羅馬浴室，有闢薰香室者。如以香油數滴貢諸國王或貴族，必邀寵眷。

試取染有少許人造麝香之肥皂，予菲洲土人，則定肯以貴重之象牙相易。

嗜酒者願以十金，購取葡萄酒一瓶，實則其中，水居其大半，酒之值不及一角；然因其含有微量之香檳（champagne），乃顯其貴；故願以高價，博此一瓶香酒也。

巧格力（chocolate），冰琪淋，汽水，餅乾諸食物之香料，多爲香蘭精（vanillin）。若用天然品，則每磅須值八百美金。今者所用，僅值十金，爲 Tiemann 氏所創，時在 1874 年；其味之香馥，惟上顎能辨之。偉哉人造之功。

紫羅蘭香水中所含之天然香精，按量計之，純品每磅幾值萬金元，

昔欲取得數兩玫瑰油，須蒸玫瑰花幾萬朵。

大戰時，玫瑰香精，每磅值四百金元，而其主要成分 geranoil，磅值不過五金；以此與 citronelol，nerol 等任意配和，遂成價廉之玫瑰香水。

化學之助現代生活，淵博無比。

吾人終日享受其賜，愉快中毫不察及，在在有化學之隱藏也。

花類芳香之氣，多由其分子構造中含有雙價標碳原子。化合物分子有六碳原子成環鏈式，其碳原子僅有一二為雙價標時，其香氣似紫羅蘭，設其碳原子有三個具雙價標成為苯構式，則其香氣更為芬馥。

若素馨香 (jasmine)，洋茉莉 (heliotrope)，依蘭依蘭 (ylang-ylang)，麝香，玫瑰油，紫羅蘭等以及各種菓汁，較為珍貴著名者，俱可由煤膏製成之。

吾人享此價廉之香料，恐尙未知其來自異臭之煤膏。化學家之魄力，誠足令人目眩心醉。

人造香料用之宜少，過多則氣味濃重，覺官為之麻木失感，反使人生厭。故常以酒精與水沖稀後供用。

香料之佳者，為數種分量不同之香精配合而成。香氣愈調和者，愈生佳美爽快之感，是乃上品。配合之方極繁，各有不同，欲得其宜，誠非易事。然各守祕密，惟恐外洩。昔羅馬即因有世傳製香料祕術，得見稱於世。1709年意大利有 Farina 者，遷居德國萊因河畔 Cologne，業香料；其所製之科隆水 Eau de Cologne，衆口稱譽，推為香料之最上品。

發現煤膏染料之鼻祖，拍琴(Perkin)，其功績尚不僅此，由煤膏製香料，亦爲其所首創；氏於1886年，製成香荳精(coumarin)。

黑臭之煤膏，成爲數千種染料，炸藥，藥物，香精之寶庫，偉哉煤膏工業。

人造香料之採自煤膏者，至繁且複。茲爲序述便利計，特分如次九大類：

碳化氫，

醇類，

酯類，

醛類，

酮類，

酚及醚類，

內酯類，

含氮及硫化物，

酸類。

分章擇要論之。

第二章

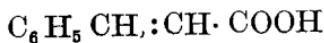
碳化氫

桂精(Cinnamene)



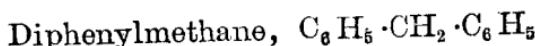
亦稱 styrol, styrolene, 芬乙烯(phenyl-ethylene)。

天然產於蘇合香(storax) 及桂皮中。人造法有多種，如苯丙烯酸(cinnamic acid)偕石灰共熱達200°C. 卽得：



為無色極芳香之油，比重0.9074，沸度140-145°。常用製香水。

二苯甲烷



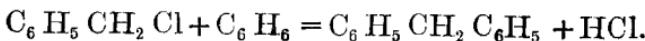
其香氣存於 geranium 葉及橘中。偕苯醚 (diphenyl oxide) 組成人造香葉油 (geranium oil)。製法：

60 g. 苯 (benzene)

30 g. 氯化苄 (benzyl chloride)

1 g. 鋁汞合金*

苯盛於燒瓶，配以凝冷器，乃加鋁汞合金。復於凝冷管頂端徐加氯化苄，則起劇烈之作用，有鹽酸氣發生，約一小時加畢氯化苄；次於重溫水鍋上加熱 10—15 分鐘。後偕稀苛性鈉液振盪，苯液浮於上面，水層用苯重浸漬之。分取苯液，即用氯化鈣除水分；然後蒸餾去苯。當計溫表達 100°C.，於真空瓶 vacuo 繼續蒸餾。174—176°C. (80mm.) 間，集取二苯甲烷，冷後完全為固體 (約 14 g.)。



為無色針形結晶，具橘似香氣，溶於醇及醚。溶度 26—27°C.；沸度 262°C.。

* 取小鋁片浸於氯化高汞之飽和溶液，約一分鐘後，鋁面即附有一層金屬汞，乃傾去其溶液，用水善洗，次用醇，後用苯少許，分別洗滌之。

樟腦精

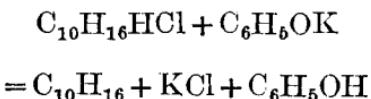
Camphene $C_{10}H_{16}$

50 g. pinene hydrochloride

95 g. 酚 (phenol)

38 g. 奇性鉀

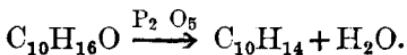
酚於 250 c. c. 蒸餾瓶熔化後，加 38 g. 奇性鉀，振盪，使完全成爲溶液。乃配以計溫表，並接凝冷管，加熱蒸餾之。當溫度達 150°C.，則水盡蒸餾而出。繼續蒸餾達 180°C.，則有少量酚蒸出，餘渣爲酚鉀 (potassium phenate)。冷後，瓶口配以逆流凝冷管，邊管閉塞。50 g pinene hydrochloride 分三次加入，並加熱，保持沸溫三小時。然後蒸餾，於 150—160°間集取樟腦精，後爲酚。當蒸出物能全溶於稀奇性鈉液後，停止蒸餾。將蒸出物偕稀奇性鈉液共振盪，以除酚，次冷於冰，則樟腦精爲固體而析出。用布過濾，水洗之。固體熔於重溫水鍋，偕氯化鈣數粒共振盪後，靜放一晝夜。重熔之，傾於小蒸餾瓶，用空氣凝冷管及短分餾管 (fractionating column) 蒸餾之，收集於 155—158°C.。蒸出者，爲純樟腦精；即凝固，得 25—30 g.。



爲無色結晶體，氣味似樟腦，極清涼。熔度51—52°C.；沸度爲160°C.；溶於醚及醇。

Cymene

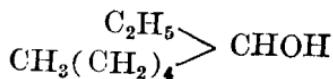
其分子式爲 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ，存於各種香油內，如百里香油 (thyme oil) 及 caraway oil。與樟腦有近似之關係；如以五氧化磷加於樟腦而蒸餾，則得 cymene：



第三章

醇類

Ethyl-Amyl Carbinol



存於日本薄荷油。人造法(Pickard 及 Kenyon, Jour., Chem. Soc., 103(1913), 1923), 將 145 g 己烷酸(normal-caproic acid) 與 180 g 丙烷酸(propionic acid) 之混合蒸汽, 通過放有氧化鈈(thorium oxide)之管, 熱至 400°C., 則得 124 g. ethyl amyl ketone; 乃於醚溶液中用鈉還原而得 ethyl amyl carbinol, 比重於 5°C. 時為 0.8247; 沸度於 753 mm. 為 168-172°C.。

香葉油精