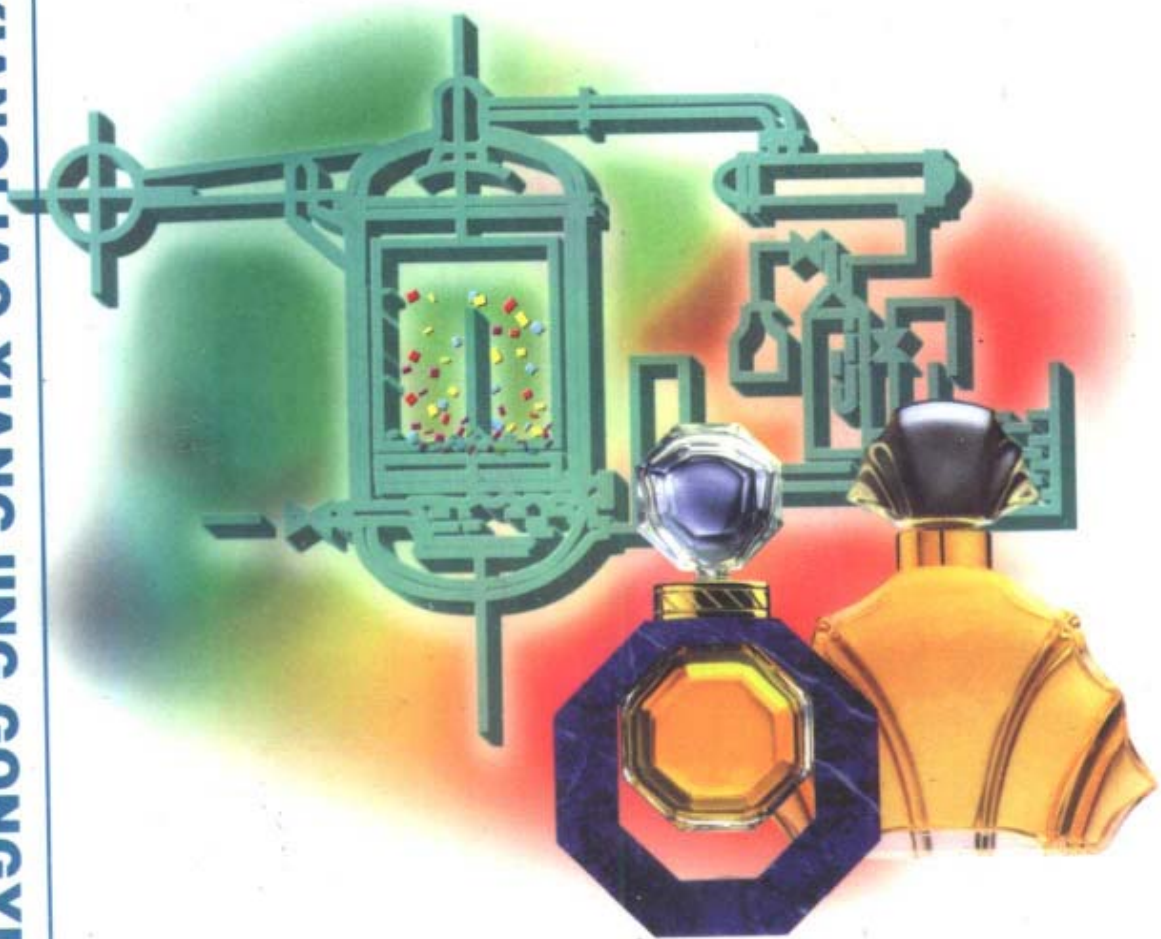


中等专业学校教材

香料香精工艺

丁敖芳 主编

XIANGLIAO XIANGJING GONGYI



 中国轻工业出版社

中等专业学校教材

香料香精工艺

丁敖芳 主编

●中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

香料香精工艺/丁敖芳主编.-北京:中国轻工业出版社,
1999.10
中等专业学校教材
ISBN 7-5019-2439-2

I.香… II.丁… III.①香精-生产工艺-专业学校-教材
②香料-生产工艺-专业学校-教材 IV.TQ65

中国版本图书馆CIP数据核字 (1999) 第29721号

责任编辑: 劳国强 李 颖 责任终审: 滕炎福 封面设计: 东远先行图文设计公司
版式设计: 智苏亚 责任校对: 方 敏 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂印刷

经 销: 各地新华书店

版 次: 1999年10月第1版 1999年10月第1次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 9

字 数: 234千字 印数: 1-3000

书 号: ISBN 7-5019-2439-2 /TQ·168 定价: 18.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

《香料香精工艺》是根据中等专业学校日用化工专业“香料香精工艺教学大纲”编写的。本书受中国轻工总会日用化工专业教材与专业建设指导委员会委托,由天津市第一轻工业学校组织编写。

根据教学计划和培养目标的要求,本着改革教学内容,理论联系实际和少而精的精神,本书编写了绪论、香气分类、天然香料的性质和用途、天然香料的提取、最常见的合成香料的性质和用途、合成香料的制取、香精等内容,并安排了实验和附录。本书重点在香气辨认和香精的调配及应用方面,并以较大篇幅介绍了天然香料的提取和合成香料的制取。

天津市第一轻工业学校的丁教芳高级讲师担任本书的主编,并编写了第一、四章,邬文瑾讲师编写了第二、七章,郑骞高级讲师编写了第三、五章,第六、八章由三人共同完成。天津市轻化研究所傅明权高级工程师担任本书主审,提出了不少宝贵意见,在此表示衷心感谢!

1998年,在山西省太原市召开的审稿会上,有关老师参加了本书的审稿工作,并提出了许多宝贵意见,在此一并表示感谢!

本书中凡成分、含量、浓度等以%表示的,一般均指质量分数(醇类的浓度以%表示的,指体积分数)。

由于编者水平有限,不妥之处在所难免,敬请大家批评指正。

编者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 香料香精的分类和作用	(2)
第二节 香料香精的发展历史	(3)
第二章 香气分类	(9)
第一节 辨香的基本方法	(9)
第二节 香气的分类	(10)
思考题	(16)
第三章 天然香料的性质和用途	(17)
第一节 动物性香料	(18)
第二节 植物性香料	(21)
第三节 常见的天然植物性香料	(33)
思考题	(41)
第四章 天然香料的提取	(42)
第一节 水蒸气蒸馏法提取精油的原理	(42)
第二节 水蒸气蒸馏的方式	(45)
第三节 水蒸气蒸馏前的原料预处理	(47)
第四节 水蒸气蒸馏的工艺	(49)
第五节 压榨法提取精油的原理	(52)
第六节 压榨的方式	(53)
第七节 压榨法提取精油的工艺	(55)
第八节 浸提法制取浸膏和净油的原理	(58)
第九节 浸提方式	(61)
第十节 制取浸膏、净油的工艺	(64)
思考题	(69)

第五章 最常见的合成香料的性质和用途	(71)
第一节 青滋香(包括清香).....	(71)
第二节 草香.....	(78)
第三节 木香.....	(79)
第四节 蜜甜香.....	(80)
第五节 脂蜡香(包括醛香).....	(84)
第六节 膏香.....	(85)
第七节 琥珀香.....	(86)
第八节 动物香.....	(86)
第九节 辛香.....	(90)
第十节 豆香(包括粉香).....	(92)
第十一节 果香.....	(94)
第十二节 酒香.....	(95)
思考题.....	(96)
第六章 合成香料的制取	(97)
第一节 醇类香料.....	(97)
第二节 醛类香料.....	(114)
第三节 酮类香料.....	(142)
第四节 缩醛和缩酮类香料.....	(157)
第五节 酸类香料.....	(163)
第六节 羧酸酯类香料.....	(170)
第七节 内酯类香料.....	(194)
第八节 硝基类香料.....	(200)
第九节 杂环类香料.....	(208)
思考题.....	(219)
第七章 香精	(222)
第一节 调香概述.....	(222)
第二节 香精的基本组成.....	(225)
第三节 香精的调配.....	(228)

第四节	香精的调配工艺	(236)
第五节	香精的持久性、稳定性和安全性	(239)
第六节	日用香精的应用及配方	(244)
思考题		(249)
第八章	实验	(250)
实验一	辨认天然香料的香气	(250)
实验二	辨认合成香料的香气	(250)
实验三	香基的调配	(250)
实验四	茉莉香精的调配	(251)
实验五	玫瑰香精的调配及加香	(252)
实验六	α -丁基桂醛的合成	(254)
实验七	苹果酯的合成	(255)
实验八	乙酸异戊酯的合成	(256)
附录		(258)
一、	世界大香料公司情况介绍	(258)
二、	有关香气等级的实例	(258)
三、	部分香料的蒸气压和正常沸点	(259)
四、	测定香料物理常数和含量的标准	(261)
五、	部分食用香料的质量标准及毒性(FCC标准)	(279)
参考文献		(280)

第一章 绪 论

人能看到五颜六色,摸出物体的长短、大小、粗细,听到节奏强弱的声音,尝出酸甜苦辣,闻出香臭。这是人体的视觉、触觉、听觉、味觉、嗅觉五种感觉器官对外界事物的感觉。

在谈到香料香精时,主要涉及嗅觉,其次是味觉。嗅觉、味觉分别是客观事物作用于鼻子、口腔,经过传递到达大脑产生感觉。比如,对鼻子来说,鼻腔上部有一个区域叫嗅觉部,表面有黄色的嗅粘膜,嗅粘膜中分布了感觉细胞和嗅神经末梢,嗅神经末梢具有许多嗅纤毛。嗅纤毛是嗅觉的接收器。

物质由分子组成。物质挥发出来的分子经扩散被吸到嗅觉部,嗅纤毛把接收到的刺激由神经末梢传递到大脑嗅中枢,使人产生嗅感觉。嗅觉器官所感受到的或分辨出的感觉叫气息。令人感到愉快舒适的气息称为香气。而香味是由嗅觉和味觉器官共同产生的感觉,令人感到愉快舒适的气息和味觉总称为香味。

香料是能被嗅出香气或尝出香味的物质。香料可能是一种化合物,也可能是多种物质的混合物;可以存在于生物体内,也可以由化学法或生物法制取得到。有些香料既存在于生物体内,又可以用化学法或生物法制取得到;甚至有的香料并不存在于生物体内,但已被人们制造出来了。

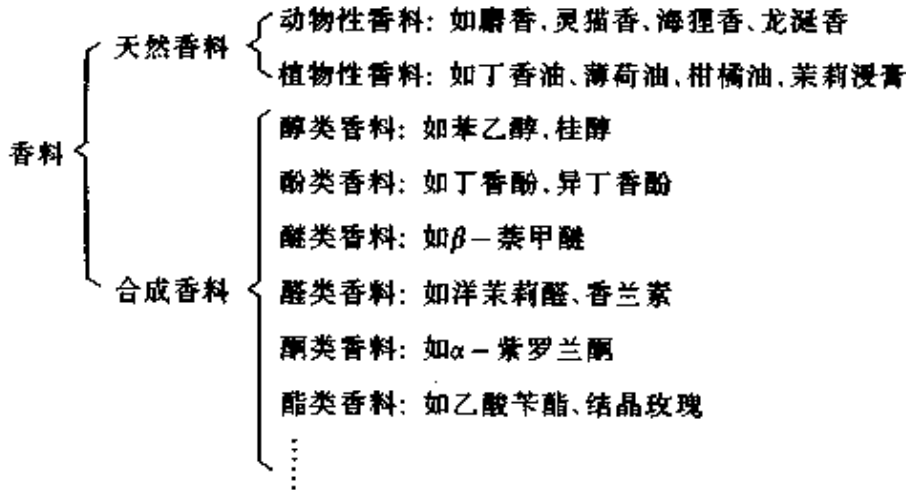
为了适应人们的喜好,把几种、十几种乃至几十种香料,按一定的比例调配成的具有一定香气类型的混合物,被称为香精。事实上,在产品加香过程中使用的大多是香精。调配香精的技艺称为调香。

第一节 香料香精的分类和作用

广义地说,香原料与香精统称为香料。生产香原料与香精的工业叫香料工业。狭义地讲,香料是指香原料,不包括香精。本书在谈到香料时仅指香原料,并用“香料香精工业”代替香料工业。

一、香料的分类

根据来源,香料可分为两大类:天然香料和合成香料。



天然香料是从香料动物和香料植物(体内含有香成分的动物和植物)的某些生理器官(如香囊、香腺、花、叶、枝、干、根、皮、果、籽等)以及分泌物经加工提取出来的含有香成分的物质,也就是通常说的精油、浸膏、净油、香树脂、酊剂、单离品等类物质。

天然香料大多是混合物,而单离品这一部分是化合物。单离品是从精油中分离出来的单一的物质,如从山苍子油分离出柠檬醛,从香茅油分离出香叶醇和香茅醛,从薄荷油分离出薄荷醇(即薄荷脑),从樟脑油分离出樟脑,从松节油分离出蒎烯,从丁香油中分离出丁香酚。单离品的主要用途是作化工原料,用来合成其它香料。在调香使用单离品时,要注明来源,如柠檬醛(单离自山苍子油),柠檬醛(单离自柠檬草油)。

合成香料是指用化工原料经化学和生物合成制得的发香物质。合成香料是单一的化合物。一种合成香料有一定的化学结构、化学性质和香气。

二、香精的分类和作用

香精整体的香气类型或格调叫香型。按香型，可把香精分为花香型香精和非花香型香精两大类。如玫瑰、茉莉、水仙、紫丁香、桂花等香精属花香型香精，而素心兰、古龙、皮革等香精属非花香型香精。

谈到香精的作用，可从两方面来说：

一方面，香精的使用面是比较广的。在化妆品、肥皂、洗涤剂、食品、烟酒、牙膏、塑料、橡胶、饲料等产品中都使用了香精。

另一方面，用少量的香精能生产出大量的为人们喜爱的加香产品。通常的加香产品中仅含0.2%~2%的香精。如1kg香精能用于生产67kg牙膏或100kg香皂、100kg膏霜、200kg糖果、500kg合成洗衣粉、1500瓶汽水、20000包香烟。

第二节 香料香精的发展历史

人类使用香料的历史源远流长。在人类还没有历史记载的时代就已经使用了香料，古代文明的国家如中国、埃及、印度、巴比伦都是使用香料最早的国家。

一、中国香料香精的发展历史

《香乘》中称“香之为用从上古矣”。在距今五千多年前的黄帝神农时代，人们采集树皮草根来驱疫辟秽，这是利用植物的香气来杀虫治病。那时对天然花卉的香气也有好感，用来敬神拜佛，清净身心，还用于祭祀、敬天、丧葬。后来又用于装饰、饮食和美容。

在夏商周时期,使用了香粉、胭脂之类的用品。有记载说:“纣烧铅锡作粉”,“胭脂起于纣”。

到春秋战国时期,在《孔子家语》中记有“入芝兰之室,久而不闻其香”的名句。那时妇女用的飞云丹是用水银作原料制得的。《齐民要术》中记有胭脂、面粉、兰膏、磨膏的配方,用白米黄粉代替铅华,这是一大进步。

汉朝以后,有外域进贡香料。唐明皇君臣多用沉檀、脑麝建亭阁。后周时期使用了蔷薇水,其实是植物的发香部分经煎制而成。宋元时期,对外贸易往来频繁,商贾云集的泉州成为海上丝绸之路的枢纽,从南海进口的商品中70%为香料。宋神宗十年在广州、宁波、杭州收购的乳香达177t。

一百多年前,我国仍拘泥于植物本身,用鲜花窖制花茶,制成桂花糕、玫瑰羹、檀香扇等制品。解放前,我国出口香料品种极少,仅有麝香、大茴香、肉桂、薄荷脑。解放后,除了发展天然香料以外,还发展了合成香料和调制香精,以上海、天津等城市为主要基地。在其它城市和地区已开设了香料、香精厂,较大的有南京香料总厂,桂林香料总厂,广州百花香料厂,浦城香料厂,昆明香料厂等。现在的主要产品有香豆素、二甲苯麝香、薄荷脑、洋茉莉醛、香兰素、茉莉浸膏、柠檬油、香叶油、薰衣草油、山苍子油等。

二、国外香料香精发展的情况

国外使用香料也很早。1897年开掘古墓,发现公元前3500年埃及皇帝曼乃斯基中的油膏缸,缸内香膏至今还发香。公元前1350年埃及人沐浴时用香油或香膏,可能是用百里香、牛至、没药、乳香、甘松等香料拌以芝麻油、杏仁油、橄榄油等物质制成。古埃及人还用香料裹尸,石棺盛殓,百年启封,制成蜜人。也有用香料制作干木乃伊的。

公元前370年的希腊人处理香料植物用了浸提、吸附等方法。

希腊妇女也曾用香油沐浴。到公元10世纪,阿拉伯人经营香料,开始用蒸馏法从花卉中提出玫瑰油,并得到玫瑰水。

13世纪,意大利人马可·波罗来我国,十分重视香料。公元1370年出现了第一个用乙醇制成的匈牙利香水,可能是用迷迭香蒸馏得到的产品制成的。16世纪,葡萄牙人麦哲伦环球旅行到东方探索香料。自1420年出现了蛇形冷凝器,用于蒸馏以后,精油提取迅速发展,生产了肉桂、丁香、肉豆蔻、紫苏、迷迭香、薰衣草等精油。后来,又生产出了一批花油、果实油等,出现大批液体香料。

从18世纪开始,由于有机化学的发展和对天然香料成分及结构的深入探索,出现并促进了合成香料的发展。如:

1802年,合成了樟脑系列香料产品。

1825年,发现了香豆素。

1834年,硝基苯投入了市场。

1843年,合成了水杨酸甲酯。

1868年,合成了香豆素。

1869年,从胡椒碱开始合成了洋茉莉醛。

1876年,用愈创木酚合成了香兰素。

1888年,出现了人工合成麝香。

1893年,用柠檬醛合成了紫罗兰酮。

1896年,合成桂醛投放市场。

1928年,合成了环十五内酯。

1942年,合成了灵猫酮。

1948年,合成了麝香酮。

自20世纪60年代以来,先后合成了茉莉酮酸甲酯、二氢茉莉酮酸甲酯、月桂烯醇、柠檬烯、香茅烯、大茴香烯、香柠檬醛、女贞醛、玫瑰醚、各种麝香等新品种香料。

自20世纪70年代以来,科学技术有了很大的进步和发展,出现了精密的气相色谱仪、液相色谱仪、质谱仪、色谱-质谱联合

仪。发现了很多种新的香料化合物,从1967年的750种发展到目前的6000多种合成香料。

至于香精,17世纪已有了名叫La Poudreala Marechale香粉,全用植物性香料配制而成。18世纪查尔斯·李利制成了含香鼻烟,具有龙涎香、橙花、麝香、灵猫香、紫罗兰的综合香气,兼用了植物性香料和动物性香料。18世纪还有古龙水问世,它含有柑橘和药草香气,具有消毒杀菌作用,普遍用做盥用水,至今风行不衰。18世纪以前的调香全是使用天然香料,那时的调香称为自然派。合成香料出现以后,调配时使用了天然和合成香料,调出的香精具有一种天然的真实感,这时的调香被称为真实派。如1902年法国的Roger & Gallet公司使用紫罗兰酮为主的香精生产了Vera Violette香水。后来的调香师从自己的印象出发创拟香气,这时的调香叫做印象派。如“五月初的香水”给人以鲜花怒放的印象。第一次世界大战以后,调香师不光从自然界得到香气主题,而且从实际印象出发,加以发挥,表现记忆、感情、怀念、沉思等,这时期的调香被称为表现派。1944年Carvent公司生产的“我的印记”香水用的是青香的素心兰型香精,是表现派的一个代表。近年来人们倾向于表现派与真实派相结合的创作。

三、世界香料香精工业的现状

目前世界上有香料香精企业1000多家,产值超过100万美元的企业有300多家,主要的跨国公司有15家。

目前合成香料发展速度很快。20世纪50年代世界合成香料不足500种,到70年代增加至3000种,目前已超过6000种。合成香料的世界年产量已达10万t以上,而且平均每年增长7%左右。20世纪70年代初期,世界香料香精年销售额10亿美元,而80年代末期达到了80亿美元。

美国现有香料香精公司123家,其中较大的有23家。合成香料年产量超过3.5万t。天然香料年产量超过9000t,主要品种有薄荷

油、柏木油、柑橘油等。香料香精年销售额占全世界的25%，1980年为10.8亿美元，1990年为20亿美元。

日本的天然香料产量不大，仅年产二十多吨。但合成香料年产量超过1万t，品种超过400种。日本进口的香料主要是天然香料，约占进口总量的70%。主要从美国、巴西、中国进口柠檬油、柑橘类精油、依兰油及桂皮油等。日本最大的香料企业是高砂香料公司，主要产品是洋茉莉醛、薄荷脑、人造麝香等，另外还生产香精。日本近年来重点发展香精生产。

法国是欧洲生产天然香料和日用香精最早的国家。主要企业是罗纳-普朗克公司(Rhone-Poulenc S. A)，生产100多种合成香料，主要品种有香豆素、香兰素、苯乙醇、水杨酸酯类。

德国是欧洲最大的香原料进口国，以生产合成香料为主。较大的企业有哈尔曼-赖梅公司(Hearman & Reimer)，主要生产香料、香精、食用色素及医药中间体等。

英国是以松节油为原料合成萜类香料最发达的国家，能年处理 β -蒎烯4000t，年产1500t合成香料。以松节油为原料生产的单离香料和合成香料达200多个品种，主要产品有合成薄荷脑、葵子麝香、紫罗兰酮等。

四、香料香精发展的前景

尽管香料被人类利用了几千年，发展较快的还是最近的一百多年。可以预见，随着社会的进步，生产的发展，自动化技术的普遍使用和人们对美好生活的需求，香料香精会有更快的发展。

自然界有多种多样的动植物，有的尚未被利用，有的尚未找到利用的办法，甚至有的尚未被发现。从天然资源中提取香料是香料发展的一个重要方面。天然香料给人类以美好的印象，普遍受到欢迎。

在天然香料的开发过程中，人类凭借先进的仪器和技术会不断发展新的香料品种，甚至是含量微小的香料品种。这为人们用

合成方法来制取它们提供了方向。比如初步为人们了解的含氮含硫类香料就是例证。腈类香料的香域宽,强度高,持久性强,对外界条件的变化不太敏感,稳定性好,适宜于化妆品香精和皂用香精的制备。又比如,杂环类香料广泛存在于天然植物精油和熟肉类食品中,将来合成出多种杂环类香料,不仅满足人们对营养、安全的要求,还满足美味可口,不引起营养过剩的愿望。另外,随着化学工业的发展和物质结构研究的深入,会研制出更多的合成香料。

随着天然香料和合成香料的发展和香精应用范围的扩大,以及人们需求的提高,香精的品种、质量、数量也将提高,在闻香、调香的手段上会不断改进,自动化程度也将越来越高。

虽然目前我国香料香精在数量、质量上与先进国家有较大差距,但随着改革的不断深化,凭自己的努力,我们必将在不远的将来有较大的发展。我国幅员辽阔,有多种土壤和气候条件,天然资源丰富,为发展天然香料提供了有利的条件,对合成香料和香精的发展起着推动作用。

第二章 香气分类

第一节 辨香的基本方法

香气是香料的“灵魂”。对于学习或从事香料、香精工作的人来说,了解和掌握香料的香气是非常必要的,只有全面了解了香料、香精的香气性能、香韵、优点和应用,才能在香精调配过程中做到心中有数,运用自如,掌握好调香技艺,达到“辨香、仿香和创香”的要求。

(1) 首先是识别香料的香气。人们一般以日常生活中比较熟悉的具有花香、果香、木香、草香、辛香、酒香、豆香或动物香等实物作为参照香气,来描述某一类的香气特征。当然同一类的香气也可以呈现某些不同的香气特点,如甜香类既可以是花香(甜的花香),也可以是木香(甜的木香),也可以是果香(甜的果香)。经过不断地训练嗅觉,了解香韵,熟悉香气特征,提高辨香能力,达到能嗅辨各种香料的香气香味,评定其质量好坏。

在进行辨香时,需要注意以下几点:

① 对初学者,必须每天安排一定时间来认辨和熟悉香气。时间长短要根据样品香气强弱和特点以及嗅辨者的嗅觉能力来掌握。

② 要有适当的场所。要注意评辨场所的环境,房屋要通风良好,温暖而清静。避免在含有香气或灰尘等场所评香。进入室内不能穿有香工作服,室内不准吸烟。

③ 辨嗅时要用辨香纸。通常是用厚度适宜的吸水纸,纸条适用于液态样品。纸条宽1~1.5cm,长10~18cm,最好一端尖一些,以便在窄口瓶中蘸样。固态样品可用宽为8cm,长为10cm的

纸片。

④ 要有经过严格选择的标样。标样要选择新鲜的，并应详细标明品种、地区、工艺、等级等。装标样的容器瓶最好是深色的玻璃小瓶，在15℃避光条件下保存，到一定时间要更换。

⑤ 辨嗅时如香料浓度过浓，嗅觉易饱和、疲劳甚至麻痹，因此有必要将香料用纯净无臭的95%乙醇或邻苯二甲酸二乙酯稀释到1%~10%，甚至更淡些来辨别。

⑥ 在辨香时要在辨香纸上写明被评辨对象的名称、号码，甚至日期和时间。纸条一头浸入香料中，蘸上1~2cm香料。如用纸片，可将少量固态样品置于纸片中心。嗅辨时，样品不要触及鼻子，要有一定的距离。

⑦ 在进行辨香时必须作详细记录。如香韵、香型、香气强度、持久性、稳定性、安全性、头香、体香、基香挥发情况以及嗅辨评香个人体会等。

(2) 运用辨香的知识，进一步辨别每种香精的类型、配方格局和香精中主要原料成分及其大致的比例，达到能够模仿天然或加香产品香气的要求，提高仿香能力。

(3) 要经常注意和熟悉各种香料的理化性质、使用范围、香气浓度变化以及它们在调香过程中或调香后可能产生的后果。

第二节 香气的分类

从事香料香精工作的人经常要使用几百种甚至千余种的香料，这些香料各有不同的香气特征、香气强度、理化性能等，为了在工作中便于进行仿香和创香，对香料进行香气分类是很有必要的。对初学者来说，香气分类更是不容忽视的基本知识。现在国内外文献中记载的香气分类论述各有所长，有的在调香工作中较实用，有的则较抽象笼统，较难掌握。

现将国内外对香气分类的方法作一简单介绍。

一、里曼尔(Rimmel)分类法

1965年,里曼尔根据各种天然香料香气特征,将香气类型归纳为18种(见表2-1),这种分类方法接近于客观实际,容易被人们接受,但当时的香料品种几乎都是天然香料,品种有限,在现今的情况下,应适当加以补充,使其完整。

表 2-1 里曼尔香气分类

香料类别	代表香料	相同类型的香气
1. 玫瑰样	玫瑰	香叶、香茅
2. 茉莉样	茉莉	铃兰、依兰、卡南加
3. 橙花样	橙花	金合欢
4. 月下香样	月下香	水仙、百合
5. 紫罗兰样	紫罗兰	鳶尾根
6. 树脂样	香兰	安息香、苏合香、香豆、洋茉莉
7. 香茅样	玉桂	桂皮、肉豆蔻
8. 丁香样	丁香	康乃馨
9. 樟脑样	樟脑	广藿香、迷迭香
10. 檀香样	檀香	岩兰草、柏木
11. 柑橘样	柠檬	香柠檬、甜橙
12. 薰衣草样	薰衣草	百里香、穗薰衣草
13. 薄荷样	薄荷	绿薄荷、芸香
14. 茴香样	大茴香	小茴香、胡荽子
15. 杏仁样	杏仁	月桂树
16. 麝香样	麝香	灵猫香
17. 龙涎香样	龙涎香	橡苔
18. 果实样	生梨	苹果、菠萝

二、罗伯特(Robert)分类法

罗伯特也将香气分为18类(见表2-2),在其所选择的典型香料中加入了一些合成香料,按香韵或香型特征来分类。

表 2-2

罗伯特香气分类

序 号	类 别	类属香气
1	触鼻的醛香类	C ₆ ~C ₁₂ 的醛类
2	果香类	桃子、杨梅、香蕉、柑橘、柠檬等
3	清凉香类	樟脑、薄荷脑、松节油等
4	芳樟醇香类	青柠檬油、薰衣草油、芫荽油等
5	橙花香类	晚香玉油、金合欢花油、橙花油等
6	茉莉花香类	依兰油、吲哚、 α -戊基桂醛
7	水仙花香类	桂醛、铃兰油、苯乙醛等
8	香调料香类	丁香油、肉桂油、月桂油等
9	蜜香类	苯乙酸及其酯类
10	玫瑰香类	香叶油、香叶醇、橙花醇、苯乙醇等
11	鸢尾根香类	紫罗兰油、甲基紫罗兰酮
12	岩兰草香类	柏木油、乙酸岩兰草酯
13	霉味或胡椒味类	广藿香油、胡椒油等
14	苔味土味和烟熏味类	橡苔浸膏、皮革、桦焦油
15	干草和草香气类	黑香豆、烟草、芹菜子油、大茴香油、香豆素
16	香兰素香类	安息香、秘鲁香脂、香兰素等
17	龙涎香类	岩蔷薇浸膏、香紫苏油
18	动物性香类	海狸香、灵猫香、麝香、吲哚、 β -甲基吲哚

三、叶心农分类法

在我国，调香工作者叶心农及其同事们从调香应用入手，将香料的香气划分为花香和非花香两大类。花香分为四个正韵和四个双韵。非花香分为十二个韵。由于同一类别香韵的香料品种内，往往有相异的香气存在，而在不同类别香韵的香料品种间又会稍有相似之处，所以他们根据既有相似又有相异的特点，找出香韵类别间的辅成和演变过渡关系，形成了花香和非花香辅成环，用以说明它们之间的前后联系环渡的意义。

花香型辅成环：

清(青)韵→清(青)甜韵→甜韵→甜鲜韵→鲜韵→鲜幽韵→幽韵→幽清(青)韵→清(青)韵

非花香型辅成环：

青滋香→草香→木香→蜜甜香→脂蜡香→膏香→琥珀香→动物香→辛香→豆香→果香→酒香→青滋香

下面我们来详细说明该香气分类法以及代表各类香气的香料品种,以便学习者能通过对实物的嗅感来取得相应的印象。

1. 花香型辅成环

(1) 清韵: 以梅花为其香气代表,归入的花还有山楂花、薰衣草花。似甜非甜,似酸非酸,梅杏之清。

(2) 清甜韵: 以香石竹为其代表,归入的花还有丁香花。清甜浓香,温甜。

(3) 甜韵: 以玫瑰花为其代表,归入的花还有月季花、蔷薇花。蜜蜡酿甜香气。

(4) 甜鲜韵: 以风信子花为代表,归入的花还有栀子花、忍冬花。鲜如茉莉,甜如玫瑰。

(5) 鲜韵: 以茉莉花为代表,归入的花还有玳玳花、依兰花。鲜灵之香,其清香透于浊香。

(6) 鲜幽韵: 代表花为紫丁香花,归入的花还有铃兰花。先清后甜鲜,幽幽扬扬的风格。

(7) 幽韵: 代表花为水仙,归入的花还有晚香玉花、黄水仙花。有清有浊,似酸非酸,诸韵杂呈。

(8) 幽清韵: 代表花为金合欢花,归入的花还有桂花、葵花。幽幽郁郁,众香并发,清香特透。

2. 非花香型辅成环

(1) 青滋香 植物的青绿色彩,常常有清凉爽快的青滋气息。

青滋香气又分有:

叶青: 青气很重,如紫罗兰叶。

茉莉青: 如二氢茉莉酮酸甲酯。

苔青: 橡苔。

梧青: 松油醇。

茴青: 以大茴香醛为代表。

萼青: 苯乙醇。

木青: 芳樟醇。

梅青: 苯甲醛。

草青: 香茅醛。

凉青: 薄荷脑。

青滋香原料很多, 在调香中应用最广。如叶醇、辛炔羧酸甲酯、羟基香茅醛、苯乙二甲缩醛、乙酸芳樟酯、乙酸香叶酯、乙酸香茅酯、兔耳草醛、铃兰醛、乙酸苜酯、甲酸香叶酯、茉莉酮酸甲酯、龙脑、白兰叶油、橡苔浸膏等。

(2) 草香 青涩草香, 草香主要分芳草香(茎叶在青鲜时的草香, 如香茅)和药草香(茎叶在干枯时的草香, 如冬青、迷迭香)。

草香原料在调香上使用不多, 主要用做合成其它原料和作卫生用品。

常见的如: 香茅醛、苯甲酸甲酯、水杨酸甲(乙)酯、百里香酚。

(3) 木香 木质的干甜香气, 浓郁, 在重调香精中作基香。

常见的如: 岩兰草醇、柏木醇、檀香醇、岩兰草油、柏木油、异长叶烷酮、檀香油、广藿香油。

(4) 蜜甜香 甜香, 但比草香、木香的甜气浓郁。蜜甜香一般可分为:

醇甜(玫瑰甜): 以玫瑰醇为代表。

柔甜(蜜甜): 以鸢尾酮为代表。

辛甜(焦甜): 以丁香酚为代表。

膏甜(桂甜): 以桂醇为代表。

蜡甜(蜜蜡甜): 以壬醛为代表。

酿甜: 以康酿克油为代表。

清甜: 以橙花醇为代表。

盛甜(或金合欢醇甜): 以金合欢醇为代表。

果甜: 以桃醛为代表。

豆甜: 以乙基香兰素为代表。

蜜甜香在调香中应用也很广。常见的如：丙酸苄酯、桂醇、香茅醇、玫瑰醇、香叶醇、(甲基)紫罗兰酮、金合欢醇、玫瑰醚、结晶玫瑰、苯乙酸、苯乙酸乙酯、鸢尾酮等。

(5) 脂蜡香 油脂蜡气，有覆盖香气的的能力，且易透发飘逸，但在香精中用量要适当，否则香精易变调。

常见的是7~12个碳原子的脂肪族醇类和醛类。另外还有：甲基壬基乙醛，楠叶油等。

(6) 膏香 膏香香气沉浓，有谐和诸香与温柔众香的作用，且留香时间长，是良好的定香剂，但用量要适当，否则香精易沉闷。

常见的香料如：桂酸甲酯、桂酸桂酯、桂酸苯乙酯、苯甲酸苄酯、桂酸、水杨酸苯乙酯、秘鲁香膏、苏合香膏。

(7) 琥珀香 木香及烟熏气，在香精中常用做定香剂。如：水杨酸苄酯、香紫苏油、岩蔷薇浸膏。

(8) 动物香 动物香具有温暖、生动，似有情感而又氤氲的气息。稍带有浊气，适合作定香剂，是高级香水必不可少的重要香料。

常见有：硝基麝香、天然动物香料(麝香、灵猫香、海狸香、龙涎香)、麝香酮、乙酸对甲酚酯、吲哚、甲基吲哚等。

(9) 辛香 辛暖气味，具有开胃、去腥、消毒、杀菌的功效。主要用于调味、洁齿和医药。

常见有：大茴香醛、桂醛、丁香酚、异丁香酚、大(小)茴香油、姜油等。

(10) 豆香 也称香草奶油香，是食品和烟草的常用香料。具有豆香的香料：香兰素、乙基香兰素、香豆素、洋茉莉醛、黑香豆、香荚兰豆。

(11) 果香 清甜的鲜果香气。

主要分为：

① 坚果香：苦杏仁油、苯甲醛。

② 浆果香：草莓醛。

③ 鲜果香：A. 橘子、橙等。

- B. 桃、李、杏、椰子果香。
- C. 苹果、生梨、香蕉果香。
- D. 凤梨香。

果香在食品和化妆品香精中均起重要作用。常见香料：乙酸异戊酯、柠檬醛、邻氨基苯甲酸甲酯、杨梅醛、桃醛、椰子醛、甜橙油、柠檬油、香柠檬油、乙酸丁酯、己酸烯丙酯等。

(12) 酒香 果子发酵的气息，香气蜜甜而又清香透发。清灵，轻扬新鲜气息，常作头香。如：人造康酿克油、乙酸乙酯、甲酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、壬酸乙酯、庚酸乙酯。

思 考 题

- (1) 辨香的基本方法及有关注意事项是什么？
- (2) 叶心农香气分类法基本内容是什么？

第三章 天然香料的性质和用途

从广义上说,天然香料是指那些含有香成分的动物或植物的某些生理器官(如香腺、香囊、花、叶、枝、干、皮、根、果、籽等)与分泌物(如树胶、树脂、香膏等),以及包括从这些组织中或分泌物中经过加工提取出来的含有发香成分的物质(如精油、浸膏、香树脂、净油、酊剂等)。从狭义来说,是指从含香的动物、植物的器官或分泌物中经过加工提取出来的香成分物质,也就是指行业中习称的精油、浸膏、香树脂、净油、酊剂等制品。这类产品是一种组成十分复杂的天然多成分混合物,由于其中的每一种组分又各有自己的香气或香味特征(某些植物蜡质、色素等是不带香气的)和挥发、扩散的特点及理化性能,所以由这些组分按一定比例混合而构成的某一种天然香料制品,就具有一定范围的香气或香味特征,以及物理和化学性质。应该说明的是,往往会有同一种天然香料,因产地不同或动、植物的品种不同或加工方法不同等因素,而使其组分有所变化,导致在质量或用途上的区别,所以在称呼这些天然香料时,要加以说明,尤其是在调香处方时和香原料购销环节中,更要标注明确(如香料动、植物品种、产地、加工方法及其它要求等),这是值得调香师在工作中予以高度重视的。天然香料以其优良纯正的香气或香味,广泛用于高档香精的调配,在香料行业内和市场上占有重要地位,但它高昂的价格和较少的产量又使其在应用上受到一定限制,这是在调香工作中应综合考虑的问题。

在天然香料中,一般习惯于把那些从动物或植物组织和分泌物中取得的含香物质(混合物)分别称之为“动物性香料”或“植物性香料”,下面将分别介绍之。

第一节 动物性香料

一、麝香(Musk)

麝香是雄麝鹿(亦称麝獐)腹部香腺的分泌物,麝鹿分布于中亚细亚山区。我国的麝香产量最大,占世界麝香总产量的70%~80%,主要产于西藏、四川等地。香料工业上是制成酊剂或净油。酊剂是浅棕或深琥珀色液体,一般是3%,也有2%~6%的,最高10%(置6个月后使用);净油是棕色稠厚液体。麝香在水中可溶50%,在90%乙醇中可溶10%~20%。

麝香带有温存的动物样香气,甜而不浊,腥臭气少,仅次于龙涎香,带有麝香酮的香气,有些皮革香。有氤氲生动香气,扩散力最强,留香亦极持久。

麝香香气在调香方面是非常重要的,有提扬、生动、圆和和平衡香精的香气和留香作用,它与龙涎香同用则更优美。它是香水香型中正宗动物香,在国际市场上畅销的香水,如“格利亚”、“如意花”、“夜巴黎”等,都是以麝香香气为基调配以名花香气而成的。还有许多高档百花型香精,也常带麝香香气,它可用于不同香型,如东方型、重花香型、醛香型以及铃兰、玫瑰、紫丁香、紫罗兰等香型。麝香还是名贵的药材,用于药物制品的配方中。由于其物稀价昂,尚难广泛用于香料工业。多年来,人们一直利用人工合成的方法,寻求较理想的麝香代用品,并不断取得成果。三种硝基麝香,以其价廉的特点在香精配方中大量使用,但香气质量与天然麝香相差甚远。合成巨环麝香如环十五酮、环十六酮、环十五内酯及环十六内酯等,也为调香提供了较为理想的麝香香气。近年来又有麝香R-1(又称麝香105)和麝香T(又称昆仑麝香)等品种问世,也可应用于配方,其香气质量介于硝基麝香和巨环麝香之间。

二、灵猫香(Civet)

灵猫香主要来自大灵猫或小灵猫体内。雌雄灵猫均有香腺分泌物,称为灵猫香膏。非洲大灵猫主要产于埃塞俄比亚、几内亚和塞内加尔等国。小灵猫产于印度、孟加拉国、马来西亚、菲律宾、刚果、肯尼亚等国。我国秦岭和淮河以南各省均有小灵猫分布。大灵猫分布在云南南部和西南部,广西和华中地区的资源也很丰富。杭州、上海等地已进行人工饲养和繁殖大、小灵猫,生产天然灵猫香。

大、小灵猫香膏新鲜时为淡黄色膏状半固体,遇阳光久置后色泽转为深棕色,可制成酊剂(3%~6%,最高10%~20%);也有制成热浸剂,置数月后使用;也有用溶剂浸提后再制成净油,净油呈暗棕色粘稠状物。香膏和净油全溶于90%乙醇中;丙酮中不溶物<10%;熔点20~25℃,酸值100~140,酯值20~40,羰值15~25。

灵猫香香气为腥臭的动物香,甲基吡啶气息,浓时令人作呕,极度稀释后有温暖的动物浊鲜和灵猫酮的香气。一般说,大灵猫香中雄的香气较好,能扩散、提调、留香久。大灵猫香膏少咸臭,多灵猫酮的香气,底韵有麝葵子油气息。

灵猫香膏早就用做香料,是重要的动物香料,它对香精有圆和、生动、增鲜和定香作用,可广泛适量用于白兰型、依兰型、铃兰型、水仙型、茉莉型、玫瑰型、琥珀-龙涎香型、东方型、百花型及香水型等高档香精中。它能很好地与硝基麝香、香豆素衍生物、喹啉衍生物、香兰素及有关香料协调和合。在一般化妆品及香皂香精中可用人造灵猫香代替,但效果总难与天然品相比。市场上有掺假现象,主要用吡啶、甲基吡啶、苯乙酸、对甲基四氢喹啉及低级胺类化合物等,也有用黄凡士林、胆固醇、脂肪酸、椰子油、蜂蜡、羊毛脂、奶油等非香料来进行掺假,应予以注意。

三、海狸香(Castoreum)

海狸香是从雄或雌海狸(亦称河狸)的香囊中取出的分泌物。

海狸产于加拿大、前苏联,我国新疆、东北地区也有,质量以加拿大产的为上品。自香囊中取出的分泌物,新鲜时为乳白色,日晒久藏后变成棕褐色树脂状物;含水分10%~20%,溶于丙酮约30%~50%者:酸值15~30,酯值145~200,羰值55~70;溶于纯乙醇者:酸值15~30,酯值145~200,羰值10~20。常将分泌物制成5%~6%的酊剂(置两个月后用),也有用溶剂浸提制成浸膏然后再制成净油的。

海狸香是强烈腥臭的动物香气,但逊于灵猫香,介于灵猫香与麝香之间,也有些“俄国皮革”样与成熟的无花果气息。稀释后有岩蔷薇样的龙涎香温暖香气,并带桦焦油样的焦熏气。这种焦熏气是海狸香香气特征之一。

海狸香是四种动物香中最价廉的一种,虽用途没有麝香和灵猫香大,但必要时可用它代替之。可用于清鲜类香型,如茉莉、依兰、水仙、百花型及檀香型,也可用于东方型、香薇、素心兰等香型。香水(特别是男用的)、香粉、香皂中及人造琥珀香和皮革香香型亦用之。在香精中有协调及定香作用,缺点是色泽太深。它能调和好龙涎香格调,能和合菖蒲油、卡南加油、柏木油、岩蔷薇制品、橡苔与树苔制品、檀香油、甲氧基甲基苯酚、异丁香酚等。

四、龙涎香(Ambergris或Ambra)

龙涎香是一种抹香鲸胃肠中的分泌物。据称是雄性抹香鲸大量吞食墨鱼,由于消化不良,刺激胃肠粘膜而产生的病理性结块。据记载,曾从印度洋、新西兰、澳大利亚、中国南部、印尼、巴西、北欧、非洲等海岸边捞获得抹香鲸呕吐出的龙涎香块,有的国家从捕杀的抹香鲸的胃肠中获得。龙涎香块呈蜡状固体,能浮于海面,大小不一,大的达数百公斤,60℃时变软,温度更高时成液体。色泽不一,有白、银灰、淡金、深灰、棕和黑色,以白色者最香,颜色越深,香气越差。相对密度是0.780~0.920,溶于乙醚或乙醇等溶剂中,

可制成酊剂(通常为3%,置3个月后用)或用乙醇浸提后再浓缩为浸膏。

龙涎香具有清灵而温雅的动物香,既有麝香气息,又微带壤香和有些像海藻、木香、苔香、特殊甜气和极其持久的留香底韵,具有动情感的温暖氤氲香气,气势虽不强,但微妙柔润,能提扬而又凝聚不散,是动物香中最少动物腥臭气,能圆和其它气息,是香料业中最名贵的动物香料。麝香有最大的扩散力,而龙涎香则有最长的持久程度,留香比麝香长20~30倍,可达数月之久。

龙涎香的应用由来已久,近代主要是用其酊剂配香水。用于高级香水,可调和修饰醛香、花香,在兔耳草花型中用量可达1%,梔子花型中用量甚至可达到3%(指该香型的名贵香水)。还可用于铃兰、甜豆花、白玫瑰、鸢尾及幻想型中,与麝香、灵猫香同用,有增强香气的力量。龙涎香物稀价昂,实际使用受限,人们目前使用的代用品均无法与天然龙涎香媲美,有待于进一步研究。

第二节 植物性香料

一、我国香料植物的分布

我国幅员辽阔,拥有较为丰富的香料植物资源。据不完全统计,我国野生香料植物和栽培种类共有56科、380余种,它们分布在寒带、温带和亚热带的各种植被类型和人工栽培的区域内,其中有些种类原产我国,已闻名世界,有些种类系自其它国家引种栽培,现已成为重要香料资源。我国按照香料植物自然地理分布和人工栽培区域,概括划分为七个大区,即东北区、华北区、华东和华中区、华南区、西南区、青藏区和蒙新区,详细情况见表3-1。

表 3-1

中国香料植物自然地理分布

区 域	香料植物品种	
东北区 (含黑龙江、吉林、辽宁和内蒙古大部分。介于北纬41°~50°)	针叶林区	落叶松、红松、棘皮桦、白桦、丛桦。
	针叶和阔叶树种混交林区	红松、紫杉、桧、杜松、白桦、香杨、五味子、杜鹃、杜香、啤酒花、香青兰、香薷、兴安薄荷、苜蓿、黄蒿、羌葵、茴香、黄花蒿、青蒿、北野菊、甘菊、飞蓬、泽兰、东北缬草、香附子、菖蒲、铃兰等
	温带森林和草甸草原区	臭冷杉、杜松、山刺玫、玫瑰、黄荆、银线草、黄蒿、茴香、香青兰、香薷、薄荷、黄花蒿、牡蒿、野艾、苍术、北野菊、香叶菊、甘草、山花椒、铃兰等
华北区 (含河北、山东、山西、陕西、内蒙古、辽宁部分地区)	辽东与山东半岛区	赤松、马尾松、薰衣草、杂薰衣草、香水玫瑰、山胡椒、三桠乌药、野花椒、牡荆、玫瑰、白玫瑰、啤酒花、花椒、薄荷、留兰香、罗勒、铃兰、缬草、苍术、五肋百里香、蒿属植物
	华北平原区	油松、香椿、野花椒、荆条、狭叶山胡椒、鸢尾、百里香、牛至、紫荆芥、华北香薷、苍术、苏子、土荆芥、芸香、大齿当归、薄荷、玫瑰、至兰、紫藤、香水月季、晚香玉等
	黄土高原区	油松、侧柏、华山松、钓樟、山胡椒、五味子、花椒、竹叶椒、苦水玫瑰、黄蔷薇、酸醋柳、香薷、牛至、苏子、甘草、缬草、甘松、百里香、蒿属植物4~5种
华东和华中区 (含河南、安徽、江苏、浙江、江西、湖南、湖北、福建北部等)	常绿阔叶和落叶阔叶混交林区	马尾松、赤松、日本柳杉、杉、侧柏、桧、山刺柏、腊梅、接骨金粟兰、珠兰、红茴香、辛夷、深山含笑、樟、狭叶山胡椒、三桠乌药、钓樟、山苍子、枫香、竹叶椒、玳玳、香橙、柠檬、香圆、山萩、大齿当归、松风草、紫香薷、香薷、黄花蒿、菖蒲等
	栽培香料植物区	薄荷、墨红、留兰香、白兰、桂花、茉莉、樟、晚香玉、罗勒、芸香、牛至、岩蔷薇、紫罗兰、香根草、香根鸢尾等
华南区 (含台湾、福建、广东、广西、云南东部)		马尾松、日本柳杉、桧、山刺柏、珠兰、八角茴香、夜合花、黄兰、含笑、樟、肉桂、乌药、山苍子、杏仁桧、赤桧、蓝桧、柠檬桧、枫香、金合欢、九里香、灵香草、艾蒿、松风草、白兰、茉莉、米仔兰、胡椒、丁子香、广藿香、檀香、依兰、丁香罗勒、香荚兰、芸香草、柠檬草、香根草等
西南区 (含四川、云南、贵州大部分地区)	四川盆地区	云南松、马尾松、含笑、腊梅、樟、油樟、川桂、连香树、香叶子、乌药、山苍子、紫楠、枫香、木香、野花椒、柠檬桧、玳玳、柚、柠檬、花椒、茉莉、玫瑰、香

续表

区 域		香料植物品种
西南区 (含四川、云南、贵州大部分地区)	四川盆地区	茅、柠檬草、香叶、姜、大齿当归、野香薷、香叶菊、蒿类植物5~8种
	高原山区	云南松、云南铁杉、肉桂、油樟、臭樟、川樟、杨木姜子、新樟、金氏九里香、须药藤、赤桉大叶桉、姜味草、山荻、艾纳香、灵香草、飞机草、香薷、甘松、依兰、香茅、香叶、檀香、香茅兰等
青藏区 (含西藏、四川西部和青海)		臭樟、油樟、杨叶木姜子、野花椒、蔷薇、缬草、土木香、胡卢巴、地椒、甘松、蒿属、宽叶甘松等
蒙新区 (含新疆、内蒙古、青海、宁夏一部分)		新疆圆柏、沙索、蔷薇属10余种、甘草、胡卢巴、刺荆条、阿魏、高山香茅、薰衣草等

二、香料制品的名词介绍

香料制品的专门名词,是有规定意义和其制备工艺要求的。了解其确实意义是很有必要的,下面着重介绍香料行业内最常见的香料制品种类。

1. 精油(Essential oil)

从广义上说,精油是指从香料植物或泌香动物中加工提取所得到的挥发性含香物质制品的总称。通常是指用水蒸气蒸馏法、压榨法、冷磨法或干馏法(极少数)从香料植物中所提取到的含香物质的制品。精油常温下多呈液态,极少数品种呈固态,如鸢尾(精)油,故常称之为鸢尾凝脂。

2. 无萜精油(除萜精油)

采用减压分馏法,或选择性溶剂萃取法,或分馏-萃取联用法将精油中所含的单萜烯类化合物($C_{10}H_{16}$)或倍半萜烯类化合物($C_{15}H_{24}$)除去或除去其中一部分,这种处理后的精油,前者习称之为“除单萜精油”(Terpeneless oil),后者习称之为“除倍半萜精油”(Sesquiterpeneless oil)。为了简便起见,也可将“精”字省略,

如称“除萜香柠檬油”及“除倍半萜甜橙油”等。

3. 浸膏(Concrete)

通常是指用有机溶剂浸提不含有渗出物的香料植物组织(如花、叶、枝、茎干、树皮、根、果实等)所得到的香料制品,成品中应不含原用的溶剂和水分。大多数情况下,浸膏中含有相当数量的植物蜡、色素等。在室温时,它呈蜡状固态,有时有结晶物质析出,也不全溶于乙醇中。一些香料植物的渗出物如树胶或树脂,也可用上述方法制取浸膏。

4. 香脂(Pomade)

用脂肪(或油脂)冷吸法将某些鲜花中的香成分吸收到纯净无臭的脂肪(或油脂)内,这种含香成分的脂肪(或油脂)称之为香脂。

5. 净油(Absolute)

从广义上说,凡是用乙醇萃取浸膏或香脂或含香蒸馏水(见水蒸气蒸馏法)的萃取液,经过冷冻处理,滤去不溶于乙醇中的全部物质(多数是蜡质、脂肪和萜烯类化合物),然后在减压低温下,谨慎地蒸去乙醇,所得产物统称为净油。在绝大多数情况下,净油是液态,它应全溶于乙醇中。

6. 冷法酊剂(Tincture)

凡是用一定浓度的乙醇在室温下(不加热)浸提天然香料动、植物(指香料植物组织及其渗出物,泌香动物的含香分泌物)所得到的乙醇浸出液,经过澄清过滤的制品,统称为冷法酊剂。

7. 热法酊剂(Infusion)

用一定浓度的乙醇,在加热(一般 $>60^{\circ}\text{C}$)或加热回流条件下,浸提天然香料动、植物(指香料植物组织及其渗出物,泌香动物的含香分泌物)或香脂,所得到的乙醇浸出液,经冷却、澄清、过滤的制品,统称为热法酊剂。

三、香料植物制品中的化学成分

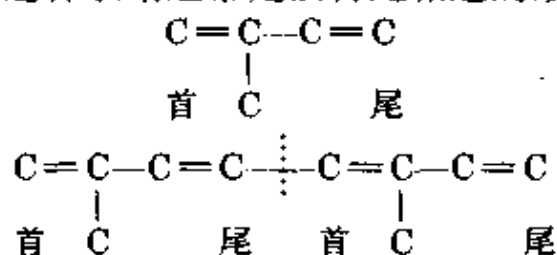
精油大多是由几十种至几百种化合物组成的复杂混合物。人

们为了能充分地认识这些香成分以便充分利用,使用了各种分离鉴定方法。化学工作者通过努力,已研究发现的精油成分越来越多,而且认识到有些化合物是精油香气的特征香成分。尤其是许多关键性微量香成分的发现,无论对香料的人工合成还是调香的发展都起到较大的推动作用。

精油成分在化学上可分为萜类化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物、含氮含硫类化合物四大类。

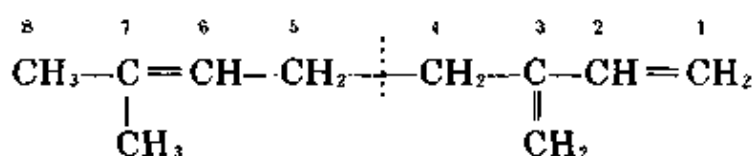
1. 萜类化合物

萜类化合物是一种在化学结构上有其特定形式的化学物质。瓦拉赫(Wallach)在1887年提出的“异戊二烯定则”认为萜类分子的构成,在绝大多数情况下,其碳骨架在理论上可由两个或更多的异戊间二烯联结而成,这种联结通常是以首尾相连的形式结合的。

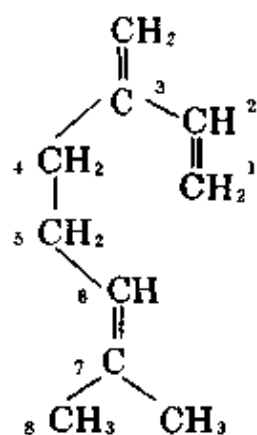


异戊间二烯首尾结合图

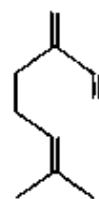
例如,月桂烯是由两个异戊间二烯首尾联结而成:



即:



也可简写为

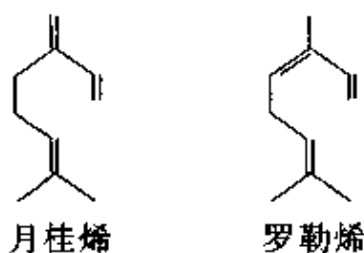


根据异戊二烯定则,最小的萜应该是具有10个碳原子骨架的单萜(C_{10}),碳原子数为15时,则属于倍半萜(C_{15}),碳原子数分别为20个和30个时,则为二萜(C_{20})、三萜(C_{30})。单萜(C_{10})是存在于精油中的低、中沸点的部分,可通过蒸馏法获得。倍半萜(C_{15})、二萜(C_{20})、三萜(C_{30})是高沸点成分,需要通过萃取法得到,天然香料中主要含单萜和倍半萜类香成分。至于四萜和多萜多半都不属于香料,如四萜类的胡萝卜素及多萜类的橡胶等。单萜类和倍半萜类化合物是许多精油中的特征香成分,因此是香料中的重要萜类化合物。

(1) 单萜类 单萜分链状单萜和环状单萜两大类,又有萜(烯)烃和含氧化合物之分,后者多是精油的关键香成分。

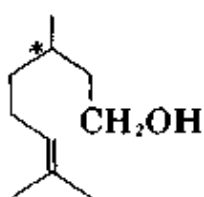
① 无环(链状)单萜类

A. 萜(烯)烃。比较常见的有月桂烯和罗勒烯,二者互为同分异构体。

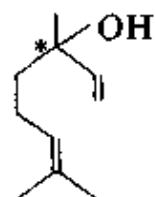


月桂烯是啤酒花中香成分,在黄柏中含量较高。薰衣草油中含有月桂烯和罗勒烯。这两种化合物既是香原料又是单萜类合成香料的重要原料。

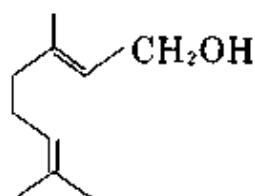
B. 含氧化合物。香茅油中的香茅醇,香叶油中的香叶醇,芳樟油中的芳樟醇都是重要的香原料。橙花中含有的橙花醇与香叶醇互为立体异构体,二者均无旋光性。芳樟醇和香茅醇分子中,有不对称碳原子,因而存在旋光性,旋光性(左旋或右旋)不同,香气也有差别,如左旋香茅醇的香气酷似玫瑰花香气,故称之为玫瑰醇。



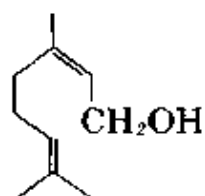
香茅醇(香草醇)



芳樟醇

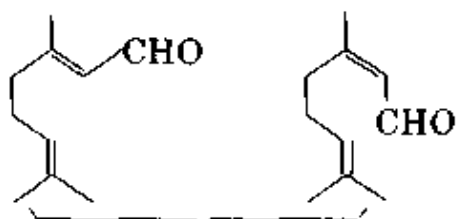


香叶醇

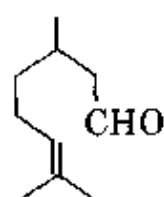


橙花醇

香茅油中的香茅醛和山苍子油中的柠檬醛是萜醛类中的代表物质。香茅醛是合成羟基香茅醛的原料,柠檬醛是合成紫罗兰酮的原料。

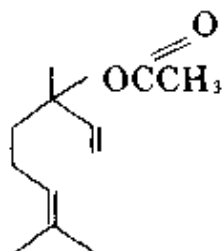


柠檬醛

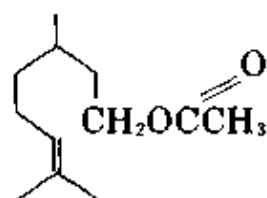


香茅醛(香草醛)

C. 在无环单萜中,还包括上述醇类与各种酸类所形成的酯类。如:



乙酸芳樟酯



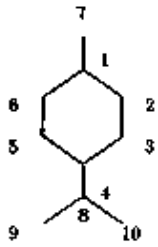
乙酸香茅酯

* 标注分子中的不对称碳原子。

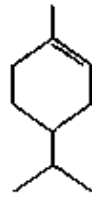
② 环单萜类 环单萜类还可分为单环单萜类和双环单萜类。

A. 单环单萜类 从结构上看,这类化合物可视为环己烷的衍生物,有代表性的有如下几种:

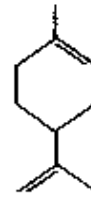
I. 烃



对孟烷

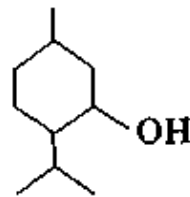


1-对孟烯

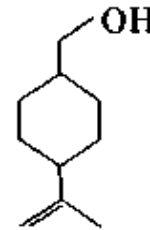


对孟二烯(柠檬烯)

II. 醇 较为重要的有薄荷油中的薄荷醇(又称薄荷脑)和香紫苏油中的香紫苏醇等。

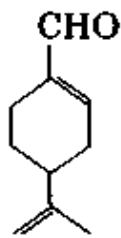


薄荷醇

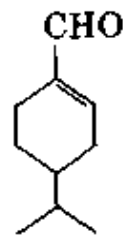


香紫苏醇

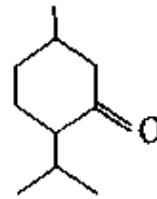
III. 醛酮 是以紫苏醛和水芹醛、薄荷酮和香芹酮为代表。薄荷酮存在于薄荷油中,香芹酮则存在于留兰香油中。



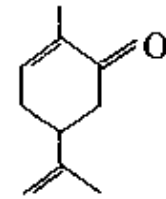
紫苏醛



水芹醛

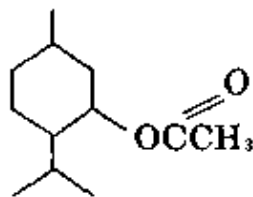


薄荷酮

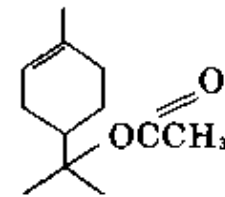


香芹酮

IV 酯 单环单萜醇和各种酸可生成酯类,如:



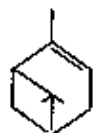
乙酸薄荷酯



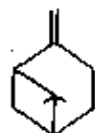
α-乙酸松油酯

B. 双环单萜类

I 烃 松节油中富含的 α -蒎烯和 β -蒎烯是合成一系列重要萜类香料的原料。

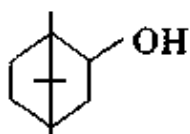


α -蒎烯

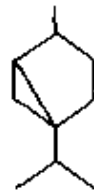


β -蒎烯

II 醇 较为重要的有龙脑和萜醇。

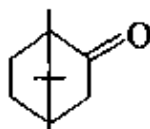


龙脑(或茨醇)



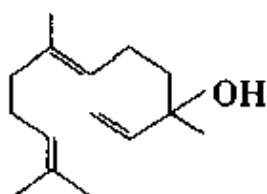
萜醇

III 酮 以樟脑(或茨酮)为代表。

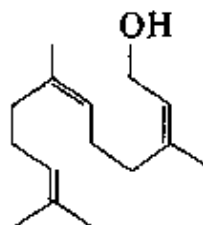


樟脑(或茨酮)

(2) 倍半萜类 这类化合物在自然界分布较广, 异构体较多, 沸点高, 很多倍半萜类是香气中比较重要的微量成分。倍半萜类化合物在结构上也分为无环、单环和双环等, 也有的以烯烃和含氧化合物形式存在。如大花茉莉中的橙花叔醇, 卡南加油中的金合欢醇等, 为无环倍半萜醇类。

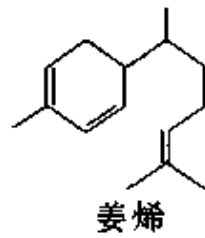


橙花叔醇

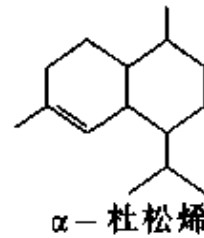
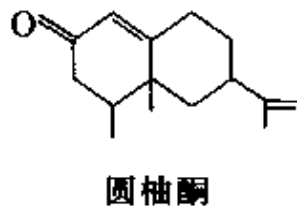


金合欢醇

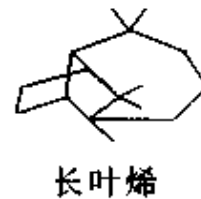
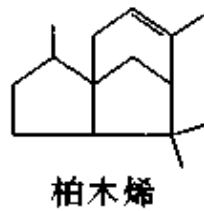
姜油中的姜烯为单环倍半萜烯烃类。



柚子中的圆柚酮和杜松子油中的杜松烯为双环倍半萜类。

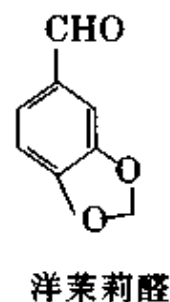
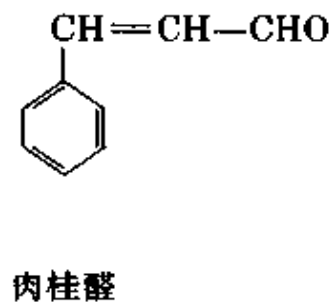
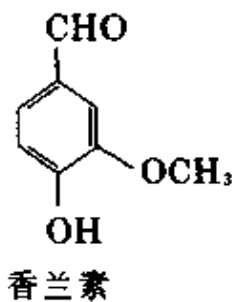
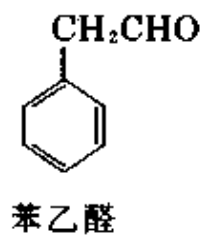
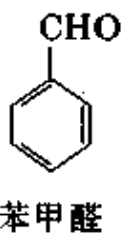


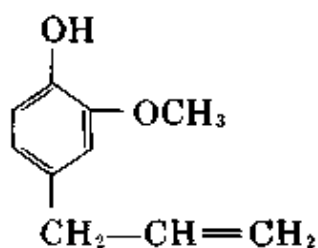
柏木油中的柏木烯,松节油中的长叶烯为多环倍半萜烯类。



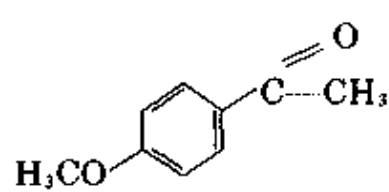
2. 芳香族化合物

在植物精油中,这类化合物较多,仅次于萜类。这类化合物的结构特点是都带有芳香环基团。在精油成分中,可列举的芳香族化合物很多,其中常见的有:





丁香酚

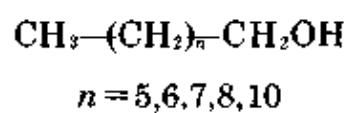


山楂花酮

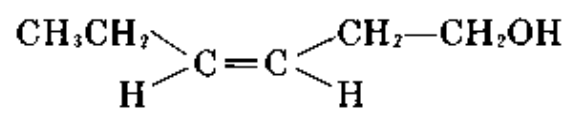
3. 脂肪族化合物

精油中的成分除属于萜类、芳香族化合物外，脂肪族化合物为数也不少。根据该类化合物所具有的官能团，可分为烃、醇、醛、酮、酸、酯类等，脂肪族烃类除少数用做溶剂外，一般不作为香料使用。

(1) 醇 脂肪族的饱和醇类多具有脂蜡香气，如正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十二醇等，其通式如下：

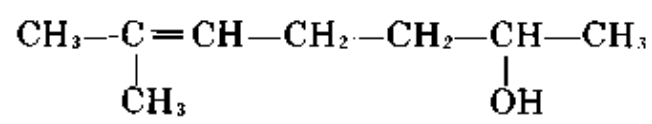


经过发酵的茶叶中含有顺式3-己烯-1-醇，其香气为强烈的叶草青香。



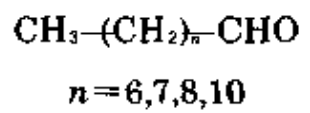
顺式3-己烯-1-醇(又称叶醇)

存在于伽罗木油中的6-甲基-5-庚烯-2-醇具有青草鲜果香气。

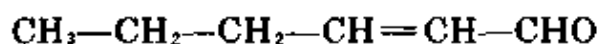


6-甲基-5-庚烯-2-醇

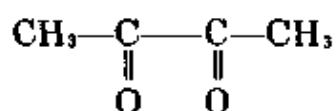
(2) 醛 醛类香气比较强烈，常用于调香的脂肪族饱和醛类有：正辛醛、正壬醛、正癸醛、正十二醛，其通式表达如下：



在不饱和的脂肪醛中,有2-己烯醛,又称叶醛,是构成黄瓜青香的天然重要醛类。

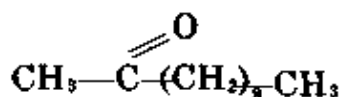


(3) 酮 脂肪族酮类在精油中存在的为数极少。存在于香根、鸢尾油中的丁二酮(又称联乙酰基)经稀释后具有白脱香气。



丁二酮

甲基正壬基甲酮(又称芸香酮),是芸香油中的主要成分,既可用于调香,以增加香精的新鲜感和扩散作用,又是合成其它香料的原料。

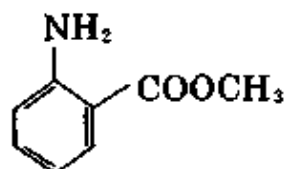


甲基正壬基甲酮

(4) 酸 许多精油因含有一定数量的脂肪酸,因而有一定的酸值。酸值的增加,说明精油质量变劣(或称之为酸败),使香气变坏,这种情况多数是由于酯类成分的分解,游离出羧酸所致。植物中含脂肪族的羧酸,如金合欢中含有丁酸,玳玳花中含有乙酸、棕榈酸等。脂肪族羧酸直接用于调香的更少。

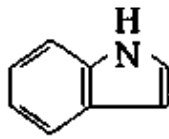
4. 含氮含硫化合物

该类化合物是指有机物分子中含有氮、硫元素的物质。如早在1894年,人们就发现了在橙花和茉莉花中存在有邻氨基苯甲酸甲酯,其英文名称的缩写为MA,至今仍广泛用于茉莉、橙花等香精配方中,同时也是合成橙花素的原料。



邻氨基苯甲酸甲酯

大花茉莉中含有的吲哚,也属于含氮的香成分。

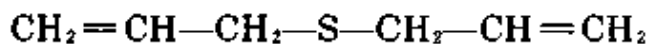


吲哚

含硫的香成分,有姜油中的甲硫醚,大蒜油中的烯丙基硫醚等。



甲硫醚



烯丙基硫醚

第三节 常见的天然植物性香料

天然香料的品种繁多,据称已有千余种,且逐年还有新发掘的品种增加。为了便于初学调香者学习,这里仅选择15种与典型配方关系密切的天然香料,重点介绍它们的香气性能、理化常数及应用范围。在理化常数中,相对密度除另注明外,温度条件均为25℃/25℃,折射率与旋光度温度条件均为20℃。

一、玫瑰(Rose)油

理化常数 玫瑰精油是浅黄或微橄榄黄色澄清液体,在温度低于21℃时,有时会析出片状玫瑰蜡晶体,保加利亚产的精油理化常数为:相对密度0.849~0.875,折射率1.452~1.466,旋光-5°~-1°,熔点16~23.5℃,酸值0.92~3.75,酯值7.3~17.1。

香气 玫瑰油为花香,甜韵。甜香如蜜(含醇甜、酿甜、蜜蜡甜),三甜合一,堪称一美,芬芳四溢,属花油之冠,是最重要的鲜花精油之一。由于植物品种不同,其精油香气也有所差别。通常情况下,总的是含有蜜甜香(即三甜)的甜韵香气。紫红玫瑰香气多盛甜;红玫瑰香气多纯甜,有时稍带有辛甜;粉红玫瑰多清甜;黄玫瑰多木甜;白玫瑰则多属蜡甜;野蔷薇则多辛甜。

应用 玫瑰花油香气美好,但价格昂贵,实际使用受到限制,

仅用于高档化妆品(唇膏、冷霜、香波、香水类)香精,如在百花型、玫瑰、香石竹、玫瑰檀香及许多非花型香精中,仅用少量(1%)即起作用。它能与茉莉等其它香花很好调和,是配制各类高档玫瑰等香精和配制精油的必用原料,也广泛应用于食用香精及饮料、烟草等加香,既赋天然花香感,又起圆和作用。

二、茉莉(Jasmin)浸膏

理化常数 法国大花茉莉浸膏为红棕色蜡状固体。熔点 $47\sim 52^{\circ}\text{C}$,相对密度($60^{\circ}\text{C}/60^{\circ}\text{C}$) $0.886\sim 0.8987$,折射率 $1.4640\sim 1.4658$,旋光 $+5^{\circ}\sim +12^{\circ}$ (10%乙醇液),酸值 $9\sim 16$,酯值 $68\sim 105$,净油含量 $>45\%$ 。

小花茉莉浸膏(国产)为淡绿色至棕色粘膏状物质。熔点 $46\sim 52^{\circ}\text{C}$,酸值 <11 ,酯值 >80 ,净油含量 $>60\%$ 。

香气 茉莉浸膏为花香,鲜韵。清鲜温浓的茉莉花香,香气细致而透发,有清新之感。茉莉花有乙酸苜酯、乙酸芳樟酯、茉莉酮酸甲酯等清香成分,又有吲哚、对甲酚衍生物等动物浊香成分,少量的浊香在大量的清香中化淡为鲜,成为鲜韵花香。花朵在含苞待放之时,清香多而浊香少,花朵色变时气息也随之变化,清香失去且浊香暴露。植物品种不同,香气也有差异,大花茉莉香气浓郁、持久,相对偏浊,小花茉莉香气雅鲜偏清。

应用 茉莉与玫瑰为人们最喜爱的两种花香,故广泛用于各种类型的香精配方。在茉莉香精中,有笼罩全局的作用,而用于其它花香香精中也有添鲜增清的效能。茉莉浸膏少量用在香精配方中,能圆和来自乙酸苜酯、 α -戊基桂醛、邻氨基苯甲酸甲酯等原料的化学气息,并赋予天然感及柔和的花香底韵。它也是素心兰、紫罗兰、含羞花及许多花香基的修饰剂。

三、薰衣草(Lavender)油

理化常数 法国薰衣草油是浅黄色稍带琥珀色彩的澄清液

体。相对密度(20℃/20℃)0.876~0.892, 折射率1.457~1.464, 旋光 $-11^{\circ}\sim-5^{\circ}$, 全溶于5倍体积70%乙醇中; 酸值 <1.0 , 酯值100~170, 闪点71℃。

香气 薰衣草油为花香, 清韵。清香带甜的花香, 有清爽之感, 香气透发, 整个香气尚持久。它的清爽花香特征, 是由其成分中薰衣草醇、橙花醇、香叶醇、庚酮和适量的桉叶素、香豆素、龙脑衬于大量的芳樟醇、乙酸芳樟酯和乙酸薰衣草酯中而发出, 因此判别其香气时, 除着重其清香带甜的多少外, 还要看它的花香如何, 如果只有清香而欠花香, 呈果子气息者, 并非上品; 若桉叶素和龙脑等凉气息过重, 香气则显得粗糙; 缺花香者也不佳; 有苜蓿气息者为下品; 有酸气者可能是加工时或久存后脱酸所致; 有松油气息者为萜烯类变质。

应用 薰衣草油是应用极其广泛的重要天然香料。它与橙花、龙涎香搭配可成著名的古龙(Cologne)型香气, 有芬芳辟秽之效; 它和合以柑橘类果香, 再加以丁香、肉桂、玫瑰、广藿香、檀香、岩兰草及麝香等香气, 又可成为薰衣草型、素心兰型、香薇型、琥珀型、森林型、新刈草型、松针型、烟草型等香型, 用于香水、薰衣草水、古龙水、花露水、爽身粉、头蜡、香皂等香精中; 有时也微量用于花香型如紫罗兰、桂花等, 或用在醛香基、辛香基香精中以透发清(青)香气; 也可用于牙膏、牙粉及烟用香精中, 取其清香。在调香中, 它可与香豆素、乙酯苯酯、十二醛、硝基麝香等合成香料及橡苔、卡南加油、迷迭香油、香紫苏油等天然香料很好地协调, 也能与香茅醇、香叶醇及其酯类、芳樟醇、乙酸芳樟酯、松油醇、苯乙醛及其缩醛等原料同用。岩蔷薇浸膏是其最好的定香剂, 香柠檬油、薄荷油可作其修饰剂。

四、香叶(Geranium)油

理化常数 留尼汪香叶油(习称波蓬香叶油)为橄榄绿至棕绿色或琥珀黄至绿黄色液体。相对密度0.884~0.892, 折射率1.462~

1.468. 旋光 $-14^{\circ} \sim -8^{\circ}$; 全溶于3倍体积70% 乙醇中, 酸值 <10 , 酯值 $52 \sim 78$, 乙酰化后酯值 $205 \sim 230$, 羰值 58 (相当于含16% 薄荷酮); 表观香茅醇含量 $42\% \sim 55\%$, 闪点 77°C 。

香气 香叶油为蜜甜香韵, 微青, 具有玫瑰和香叶气息以及薄荷香气, 香气持久稳定。

应用 香叶油是香料工业中最重要的精油之一, 用途很广泛, 可用于香水、香粉、膏霜和香皂香精及其它制品中。它的香气甜青, 有草香气息, 作为配制玫瑰型的香料时, 应注意适量, 过量则会压倒花香, 最好是用自香叶油中单离的玫瑰醇或除萜精油。它还可用于风信子、香石竹、紫丁香、晚香玉、铃兰、紫罗兰、含羞花等香精配方中, 又是调配香薇型、薰衣草型、玫瑰檀香型、东方型等所必需的原料。

五、依兰(Ylang)油

理化常数 依兰油为淡黄到棕黄色澄清液体, 科摩罗群岛产依兰油的理化常数为: 相对密度 $0.924 \sim 0.935$, 折射率 $1.505 \sim 1.570$, 旋光 $-60^{\circ} \sim -45^{\circ}$, 皂化值 $80 \sim 100$, 闪点 74°C 。

香气 依兰油为花香, 鲜韵, 香气浓甜有力, 颇似茉莉, 但较之粗强而留长。

应用 在调香中广泛用于各种中、高档化妆品香精, 如香水、香粉、膏霜等。它既可适当地用来代替茉莉, 更可借其花香用于各种香精配方以改进香气。它特别适用于茉莉、白兰、晚香玉、铃兰、紫罗兰等花香型香精; 在素心兰、檀香玫瑰、麝香玫瑰和东方型中也常用之。在香水香精中可用它协调整个香气。香粉中可与玫瑰油、香柠檬油、岩兰草油、水杨酸异戊酯、桂酸苯乙酯等同用, 它还能很好地与羟基香茅醛、甲基紫罗兰酮、桂醇及酯类、苯甲酸酯类、金合欢和秘鲁香膏等和合, 也能与晚香玉香基协调。

六、晚香玉(Tuberose)浸膏

理化常数 晚香玉浸膏为浅至深棕色稠厚固体。相对密度(60℃/60℃)0.8951, 折射率(60℃)1.4601, 凝固点49~57℃, 酸值32.7, 酯值243~280。

香气 属花香, 幽韵, 香气幽雅, 因植物花朵晚上生香, 故俗称夜来香, 也称月下香。有些橙花气息, 稍带药气。极浓甜蜜样花香, 带油脂底香, 是鲜花香料中常用香气之一。

应用 晚香玉浸膏提取的净油可用于各类高档化妆品香精中, 特别是清幽类型中, 如百合花、葵花、栀子、紫罗兰及重东方型和幻想型等。

七、迷迭香(Rosemary)油

理化常数 无色至浅黄色液体。西班牙迷迭香油的理化常数为: 相对密度0.895~0.905, 折射率1.467~1.474, 旋光 -3° ~ $+10^{\circ}$, 酸值 <1.0 , 酯值2~20, 乙酰化后酯值43~65, 闪点40.5℃。

香气 清凉、尖辛的药草香。短暂的清凉头香后显示出木香、膏香和干苦药草气, 香气强烈、透发, 而且留长。

应用 常作为卫生医药用品的加香, 如清肿膏、发散剂等。在化妆品加香上应用面不甚广, 可少量用于香皂、化妆品和牙膏香精, 在普通牙粉及爽身粉中也偶尔用之。它可和杂薰衣草油同用, 配入薰衣草型、香薇型、柑橘香、古龙型、松针型、东方型等香精, 也用于防臭剂、除臭剂、杀虫剂和空气清洁喷雾剂中。

八、广藿香(Patchouli)油(或称派超力油)

理化常数 红棕至绿棕色粘稠液体。中国产广藿香油的理化常数为: 相对密度0.955~0.983, 折射率1.505~1.512, 旋光 -66° ~ -40° , 全溶于10倍体积90%乙醇中, 酸值 <4.0 , 酯

值 <10 , 闪点 101.7°C 。

香气 木香, 有些干药草香和辛香, 又有些壤香。其香气极浓而持久, 头香(最先闻出的香气)、体香、基香变化不大, 可贯穿始终。

应用 广藿香油应用广泛, 是很好的定香剂。它是东方型、木香型、素心兰型、玫瑰麝香型、龙涎香型、檀香型、白玫瑰型、粉香型、草香型等香精中不可缺少的原料, 用于香水、花露水、香粉、香皂及薰香的加香。

九、岩兰草(Vetiver)油(或称香根油)

理化常数 棕色至红棕色粘稠液体。波蓬(留尼汪)产岩兰草油的理化常数为: 相对密度 $0.990\sim 1.000$, 折射率 $1.522\sim 1.529$, 旋光 $+18^{\circ}\sim +32^{\circ}$, 酸值 <36 , 酯值 $8\sim 24$, 含醇量(按岩兰草醇计) $32\%\sim 50\%$, 闪点 110°C 。

香气 干甜木香, 兼草香、壤香。香气平和而持久, 含醇量高者香气好, 带有青气者一般认为是质量差的。

应用 广泛用于香水、化妆品和香皂香精调配, 不仅作为定香剂, 还可赋予干甜的木香。广用于香薇、素心兰、现代醛香、木香或琥珀香基及东方、檀香、苔香、紫罗兰、玫瑰及幻想型配方中。

十、鸢尾(Orris或Iris)油(凝脂)

理化常数 在常温时为淡黄色蜡状固体, 在 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 熔化后, 为黄色至棕黄色液体。法国产鸢尾油的理化常数为: 熔点 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$, 酸值 $175\sim 235$, 酯值 $4\sim 35$, 含酮量(按鸢尾酮计) $9\%\sim 20\%$ 。

香气 蜜甜香。鸢尾酮的甜气, 似紫罗兰花甜, 而较之更甜厚, 又有粉香、木香, 微有油脂气, 后稍带果香底韵。香气平和留长, 是蜜甜香中的隽品。质量差者少甜多脂肪气息。

应用 鸢尾油价格昂贵, 少量用于高档香水、香粉、膏霜香精中。它常与紫罗兰酮、甲基紫罗兰酮同用于桂花、紫罗兰、金合欢、

含羞花等香型，也常用于玫瑰、紫丁香、晚香玉、铃兰、兔耳草、刺槐花配方中，在紫心兰、古龙、薰衣草、檀香及多种香水型中亦用之，有时极微量用于食品香精中。

十一、丁香(Clove)油

理化常数 丁香花蕾油是黄色至棕色液体，遇铁质后呈暗紫棕色，坦桑尼亚(桑给巴尔)产丁香油的理化常数为：相对密度1.044~1.057，折射率1.528~1.538，旋光 $-1.5^{\circ}\sim 0^{\circ}$ ，含酚量82%~90%，闪点101.7℃

香气 丁香花蕾油为辛香，有些花香清甜韵。辛甜、清浓、温暖的丁香花蕾香气，略有酸甜和焦糖气息，香气飘逸。

应用 丁香油和乙酰基丁香酚、丁香酚甲醚、异丁香酚、香兰素、乙基香兰素等，是配制香石竹的主要香气，也是调配玫瑰、紫罗兰、依兰等花香不可缺少的原料，还是花露型、香薇型、东方型香精中的必用香料。它有温暖的花香和辛甜香，有良好的协调和合作用，能掩盖香精中的草青气和萜类气息，在化妆品、香皂、牙粉、漱口水香精中常用。在食用、烟用、酒用香精中也常用，并有消毒、祛风和局部麻醉的医疗作用。

十二、香紫苏(Sage Clary)油

理化常数 无色至浅黄色或浅橄榄色液体。相对密度0.906~0.925，折射率1.4674~1.4719，旋光 $-21^{\circ}\sim -10^{\circ}$ ，酸值2.5，酯值175，含酯量(按乙酸芳樟酯计)48%~75%，闪点76.7℃。

香气 琥珀香。是清甜柔和的药草香、薰衣草花香、香柠檬果香，兼有龙涎香。以琥珀-龙涎香气息为主要特征，此种香气多者为好。

应用 通常取其龙涎香香气，用入有花、果香的古龙型与橙花型香精及香石竹、鸢尾、素心兰、琥珀-龙涎、东方、烟草、薰香等型香精中。在配方中能够改善某些合成香料(如人造麝香)的粗糙

香气,作修饰剂与薰衣草油、香柠檬油、茉莉等香气同用甚为合适。它能协调花香和动物香香气,与岩蔷薇制品和麝香等相配伍,并起到良好的定香作用。在日用化妆品香精配制中应用广泛,也用于食品和酒类加香。

十三、香柠檬(Bergamote)油

理化常数 冷磨或冷压油是绿色或草绿色液体,意大利产香柠檬油,相对密度0.875~0.880,折射率1.4650~1.4675,旋光 $+8^{\circ}$ ~ $+24^{\circ}$,酸值 <3.5 ,酯值86~129,含酯量(按乙酸芳樟酯计)34%~45%,不挥发性残留物4.5%~6.5%,闪点 54.7°C 。

香气 青香带甜的果香。头香似柠檬,质量好的产品有微弱的橙花和橙叶香,稍带肉豆蔻和香紫苏气息,有清灵新鲜之感,后有油脂、药草和膏香的体香和残香,香气透发,留香力则一般。

应用 香柠檬油为重要天然精油之一,在调香上应用面甚广,用于化妆品及香皂等香精。它是调配柑橘古龙型香水、薰衣草型香水和花露水型香精的重要香料,也是素心兰、香薇及现代幻想型等香精的必用料。在糖果香精中可作修饰剂,偶尔用于食用香精,也用于烟草加香。

十四、柠檬(Lemon)油

理化常数 意大利冷榨油为黄至黄绿或淡黄色液体,在低温下变浑浊。相对密度0.852~0.858,折射率1.474~1.476,旋光 $+57^{\circ}$ ~ $+65^{\circ}$,酸值 <3.0 ,不挥发性残留物1.6%~3.9%,闪点 43.3°C 。

香气 青甜鲜的果香,柠檬样香气,有新鲜之感,香气飘逸,令人喜爱,但不甚留长。

应用 大量用于饮食香精,牙膏、烟用香精亦用之。在化妆品、皂用香精中也广泛应用,但在皂中不够稳定。它能和乙酸苯酯、丁香油、香叶油、其它柑橘油、薰衣草油、岩蔷薇制品、橙花油

等协调和合,常以香豆素、香兰素、桂酸酯类、橡苔或树苔等制品作其定香剂,在花香香精如玉兰、紫罗兰、桂花、玫瑰和非花型香精如素心兰、香薇、古龙、花露等处方中广泛应用。

十五、红橘(Tangerin)油

理化常数 深橙红色或深棕色液体。冷榨红橘油相对密度0.844~0.854,折射率1.470~1.473,旋光 $+88^{\circ}$ ~ $+96^{\circ}$,含醛量(以癸醛计)2.5%~5.8%,不挥发性残留物2.5%~5.8%。

香气 果香带脂蜡香,有些青甜,香气较为接近甜橙油。除萜油香气有香水感,有些似橙花香。

应用 主要用于食用香精,可以甜橙、苦橙、柚子、白柠檬等修饰,用于酒类、软饮料及糖果等香精配方。一般油比除萜油较近自然味,除萜油常用于酒类加香。在化妆品香精中,它有时在古龙型中修饰其它柑橘油。用在橙花基、苔香型中可得到特殊效果。除萜油常用于高档香水、盥用水香精中。

思 考 题

- (1) 什么是广义的天然香料?
- (2) 四大天然动物香是什么?各取自于何种动物?
- (3) 分别说出以下香料制品名称的含义:

①精油 ②无萜精油 ③浸膏 ④香脂 ⑤净油
⑥冷法酊剂 ⑦热法酊剂

- (4) 精油中的香成分在化学结构上可分为哪几大类?

(5) 萜类化合物的化学结构特点是什么?香料化合物中常见的有哪几类?

(6) 按叶心农香气分类法,掌握本章介绍的15种常见天然香料的香气性能。

第四章 天然香料的提取

从香料植物、香料动物提取香成分由来已久。大约在公元八九世纪时，波斯人用玫瑰水医治眼疾，玫瑰水是玫瑰花经水蒸气蒸馏得到的。直到现在，不论是欧洲，还是其它地方，水蒸气蒸馏法仍在普遍应用，许多植物的花、叶、枝、根、茎、皮、果实、种子都可用该法来提取精油。如玫瑰花、薄荷叶、樟脑树枝、鳶尾根、桂皮、八角茴香干果、小茴香种子经水蒸气蒸馏得到相应的精油，经溶剂浸提可得到浸膏、净油。压榨柑橘类果实可得到柑橘类精油。

第一节 水蒸气蒸馏法提取精油的原理

我们已经知道：物质由分子组成，分子在不停地运动；一定温度下一种液体有一定的饱和蒸气压；随温度的升高，液体的饱和蒸气压也随之升高；当液体的饱和蒸气压等于外压时，液体沸腾，沸腾时的温度叫沸点；当外压为101325Pa时的沸点叫正常沸点。

香料植物放入水中，构成了精油与水的体系。精油与水可说成是互不相溶的体系。在受热时，精油和水都要加快蒸发，同时它们的蒸气也都要液化。在一定温度时它们都达成蒸发与液化的动态平衡，它们都有各自的饱和蒸汽压。如果用 $p_{\text{精油}}$ 、 $p_{\text{水}}$ 分别表示一定温度时混合体系中精油和水的饱和蒸汽压，用 $p_{\text{精油}}^{\circ}$ 和 $p_{\text{水}}^{\circ}$ 分别表示该温度时单独存在的精油和水的饱和蒸汽压，则 $p_{\text{精油}} = p_{\text{精油}}^{\circ}$ ， $p_{\text{水}} = p_{\text{水}}^{\circ}$ 。

根据道尔顿分压定律，混合气体的总压强 $p_{\text{总}}$ 等于各组分气体分压强之和。

$$\text{即} \quad p_{\text{总}} = p_{\text{精油}} + p_{\text{水}} = p_{\text{精油}}^{\circ} + p_{\text{水}}^{\circ}$$

也就是说,精油与水混合体系的总压强比相同温度下的精油与水的饱和蒸汽压都要大。可以想像,精油与水混合体系的沸腾温度比精油和水的正常沸点都要低。水的正常沸点是 100°C ,精油的正常沸点通常在 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。那么精油与水混合体系的沸点一定低于 100°C 。

由于精油与水组成的混合体系的沸腾温度较低,很容易使该体系达到沸腾。当水蒸气离开混合体系时,精油蒸气也跟着离开该体系。这相当于用水蒸气带走精油蒸气。将水蒸气与精油蒸气混合气体降温冷却,得到水与精油的液体混合物。因精油与水是互不相溶的,必定形成两个液相,之间有明显的分界面。利用分液漏斗能容易地达到分离的目的,收集蒸馏出来的精油。

得到的冷凝液的组成与蒸馏时气相的组成是相同的。利用道尔顿分压定律,能找出精油与水的质量比与它们的本身性质的关系。

设 $p_{\text{总}}$ 表示蒸馏时气相的总压强;

$p_{\text{水}}^{\circ}$ 、 $p_{\text{精油}}^{\circ}$ 分别表示蒸馏温度时水与精油的饱和蒸汽压;

$y_{\text{水}}$ 、 $y_{\text{精油}}$ 分别表示水和精油在气相中的摩尔分数;

$n_{\text{水}}$ 、 $n_{\text{精油}}$ 分别表示水和精油在气相中的物质的量;

$m_{\text{水}}$ 、 $m_{\text{精油}}$ 分别表示水和精油在气相中的质量;

$M_{\text{水}}$ 、 $M_{\text{精油}}$ 分别表示水和精油的摩尔质量。

$$\text{则} \quad p_{\text{精油}} = p_{\text{精油}}^{\circ} = p_{\text{总}} \cdot y_{\text{精油}} \quad (1)$$

$$p_{\text{水}} = p_{\text{水}}^{\circ} = p_{\text{总}} \cdot y_{\text{水}} \quad (2)$$

$$\frac{p_{\text{精油}}^{\circ}}{p_{\text{水}}^{\circ}} = \frac{y_{\text{精油}}}{y_{\text{水}}} = \frac{\frac{n_{\text{精油}}}{n_{\text{精油}} + n_{\text{水}}}}{\frac{n_{\text{水}}}{n_{\text{精油}} + n_{\text{水}}}} = \frac{n_{\text{精油}}}{n_{\text{水}}} = \frac{\frac{m_{\text{精油}}}{M_{\text{精油}}}}{\frac{m_{\text{水}}}{M_{\text{水}}}}$$

$$\frac{m_{\text{精油}}}{m_{\text{水}}} = \frac{p_{\text{精油}}^{\circ}}{p_{\text{水}}^{\circ}} \times \frac{M_{\text{精油}}}{M_{\text{水}}} \quad (3)$$

(3)式表明馏出液(蒸馏冷凝液)中精油与水的质量比等于蒸馏

温度时它们的饱和蒸汽压之比与它们的摩尔质量之比的乘积。

通常情况下,蒸馏时,水是较易挥发的,故馏出液中水的质量比精油的质量要大。如95℃时,水的饱和蒸汽压为85.3kPa,松节油的饱和蒸气压为16kPa,松枝在水蒸气蒸馏时,馏出液中水的质量大于松节油的质量。

由(3)式能找出馏出液中精油和水的质量分数。用 $w_{\text{精油}}$ 、 $w_{\text{水}}$ 分别表示馏出液中精油和水的质量分数,

$$\text{则 } w_{\text{精油}} = \frac{m_{\text{精油}}}{m_{\text{精油}} + m_{\text{水}}} = \frac{p_{\text{精油}}^{\circ} M_{\text{精油}}}{p_{\text{精油}}^{\circ} M_{\text{精油}} + p_{\text{水}}^{\circ} M_{\text{水}}} \quad (4)$$

$$w_{\text{水}} = \frac{m_{\text{水}}}{m_{\text{精油}} + m_{\text{水}}} = \frac{p_{\text{水}}^{\circ} M_{\text{水}}}{p_{\text{精油}}^{\circ} M_{\text{精油}} + p_{\text{水}}^{\circ} M_{\text{水}}} \quad (5)$$

(4)、(5)式表明馏出液的组成只与精油和水的性质有关,而与香料植物与水的混合物的组成无关。故在蒸馏器(锅)内盛水的多少不影响蒸馏所得馏出液的组成。

至于馏出液中各组分的质量分数与相对分子质量的关系,可从下列实验测定结果看出来:

物质名称	相对分子质量	正常沸点 /℃	100℃时的蒸气分压 /Pa	馏出液中的质量分数
大茴香脑	148	235	1066	0.071
香叶醇	154	230	666	0.056
丁香酚	164	250	267	0.017

表中数字表明,相对分子质量较小的物质,在馏出液中占的质量分数较大。相对分子质量越小,越有利于蒸馏的进行。

上面谈的是常压蒸馏。实际上压强的改变对馏出液中精油与水的质量比有较大影响。减小外压,沸点降低。增大外压,沸点升高。水的饱和蒸汽压随温度的变化比较缓慢,而精油的饱和蒸气压随温度的改变较大。当降低外压时,馏出液中精油与水质量之比变小。若增大外压,只要温度的升高对精油没有影响,可加大精油与水的质量比,且可把高沸点组分蒸馏出来。

第二节 水蒸气蒸馏的方式

一、水蒸气蒸馏的设备

一套水蒸气蒸馏设备一般包括蒸馏锅、冷凝器、油水分离器三部分。图4-1是水上蒸馏设备示意图。

蒸馏锅、冷凝器皆用不锈钢制成。蒸馏锅内安装筛板和加热管，筛板由不锈钢制成，加热管用紫铜制成。冷凝管采用列管式。油水分离器用玻璃制成，根据精油与水密度的不同，决定出油口与出水口的位置。如果精油的密度小于水的密度，则出油口在油水分离器的上部，出水口在油水分离器的靠近下部的部位。如果精油密度大于水的密度，则出油口在油水分离器底部，出水口在油水分离器的上部。大多数情况下从出水口流出的水要能回入蒸馏锅内。

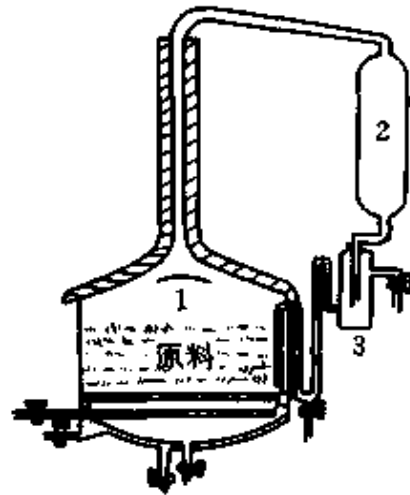


图 4-1 水上蒸馏设备示意

1—蒸馏锅 2—冷凝器
3—油水分离器

二、蒸馏方式

根据蒸馏锅内原料与水接触的情况，可把蒸馏方式分为三种，即水中蒸馏、水上蒸馏、直接蒸汽蒸馏。如图4-2所示。

1. 水中蒸馏

筛板上放原料，锅中水没过原料。锅底部进行加热。加热方式可以是间接蒸汽加热，即外用锅炉的蒸汽经装在锅底部的紫铜盘管传热，使锅内水升温；也可以直接蒸汽加热，即外用锅炉的蒸汽经装在锅底部的带孔紫铜盘管，把蒸汽喷入锅内使水升温；也可以用直接水源加热，即不用盘管，而用电、柴、煤、煤气等火源使锅内

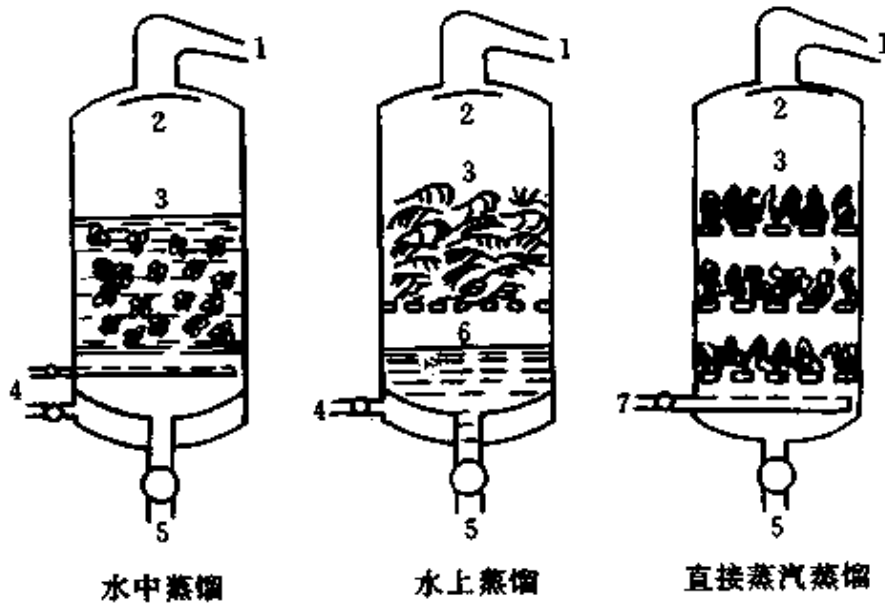


图 4-2 三种蒸馏方法设备简图

1—冷凝器 2—挡板 3—植物原料 4—加热蒸汽 5—出液口 6—水 7—水蒸气入口
水升温。

水中蒸馏的特点是：①原料始终泡在水里，受热较均匀，水散效果较好（水散是指原料被水润湿）。②不会发生原料的粘结和结块现象，避免了蒸汽的“短路”现象。③能进行减压蒸馏。④精油中的酯类物质易发生水解。

水中蒸馏适宜于白兰花、玫瑰花等鲜花的蒸馏，也适宜于碎散果皮和容易粘结原料的蒸馏。

油水分离后的水应回到锅内，连续回水蒸馏能使锅内水量保持恒定，提高出油率。若采用直接水加热，一定要防止原料被烧焦，以免影响出油率和精油的香气质量。

2. 水上蒸馏

原料放在筛板上，锅底水面在筛板以下，水沸腾时也不会溅湿原料。所以水上蒸馏也叫隔水蒸馏。

加热方式有间接蒸汽加热、直接蒸汽加热、直接火源加热三种。但采用直接蒸汽加热时，锅内盛水应少一些，以免沸腾时水面过高，溅湿原料。

水上蒸馏的特点是：①水蒸气上升时被原料冷却，冷凝水的

产生有利于水散作用。②水上蒸馏一段时间后,能容易地改为加压蒸馏,有利于缩短蒸馏时间,蒸出高沸点组分,提高出油率。③原料只与水蒸气接触,精油内的酯类物质不易水解。

水上蒸馏适宜于破碎原料的蒸馏和树兰花等干花的蒸馏。

水上蒸馏通常采用连续回水式,保持锅内水量恒定。在锅下部安装窥镜,能看到锅内水面。

3. 直接蒸汽蒸馏

原料放在筛板上,锅底不存水,外来锅炉蒸汽经带孔的盘管喷射出来,使原料进行蒸馏。

直接蒸汽蒸馏的特点是:①蒸馏温度较高,蒸馏速率较快。②容易改为加压蒸馏。③油水分离后的水不需要回入蒸馏锅。④水散作用不充分,应事先在锅外进行水散。

直接蒸汽蒸馏适宜于白兰叶、橙叶等新鲜原料,干燥原料经锅外水散充分后,也可采用此法。

需要指出的是,直接蒸汽加压蒸馏的压强要适当,掌握在100~400kPa为宜。适当加压蒸馏,升高了蒸馏温度,能使沸点较高的组分蒸出来,提高精油的数量和质量。但压强过高,蒸馏温度也过高,会引起精油中某些组分的热分解,影响出油率和精油质量。

第三节 水蒸气蒸馏前的原料预处理

提取植物中的香成分,都要对原料进行预处理。主要目的是尽量保持原料原先的精油含量和质量,甚至使香气变得更好。有时也使加工过程顺利进行,并获得好的加工效果。预处理包括保存、浸泡、磨碎、压碎、切断、发酵等处理过程。对适于进行水蒸气蒸馏的原料,预处理的情况可叙述如下:

一、鲜花的保存

白兰花、依兰花、玫瑰花、玳玳花、树兰花、薰衣草花、山萩花、

菊花等都可以用水蒸气蒸馏法提取精油。当天开放的花新鲜，香气浓郁，但仍在不断地进行代谢作用，会放出一定的热量。采集后应用箩筐松散地装盛，运到加工厂及时处理，要在几小时内完成，以便减少香气损失，保持原来的香气质量。如果来不及加工，应该薄层放置，使鲜花不致因发热而变质。当鲜花采摘地与加工地相距较远时，应临时搭荫棚，把花朵摊开存放，切忌成堆，再设法运输去加工，或在当地加工。

二、鲜叶的保存

像香叶天竺葵的新鲜叶子比较娇嫩，采摘后不要放置保存，应立即加工。

一般的鲜叶，如白兰叶、树兰叶、玳玳叶、薄荷叶等，采摘后不要立即加工，应薄层放置一定时间，甚至放置到半干，再进行加工。放置过程中鲜叶表面能均匀散失一部分水分，扩大细胞孔，有利于精油的扩散，提高蒸馏时的出油率，一般能提高5%~20%。放置过程中特别要注意薄层通风，以免代谢发热，甚至发酵，影响出油率和质量。

有的鲜叶经薄层阴干后可长期保存，供长期加工使用。当然也会有少部分精油损失。

三、磨 碎

磨碎是指切断、压碎、磨粉处理。如香根草、香茅等常要切成长短不等的小段。对檀香木、柏木、桂皮、广藿香茎枝、树兰花干等要用磨碎机磨成粉末状。对茴香籽、芜荑籽、肉豆蔻等要压碎，再进行水蒸气蒸馏。

对磨碎的原料，不论在锅外还是在锅内，水散作用都比较好，使蒸馏出油率提高。磨碎的原料，有一部分精油暴露在表面，很容易与水蒸气一起蒸发出来。部分未暴露出来的精油，由于离表面较近，水蒸气易渗入，扩大细胞壁孔眼，使精油也变得较容易蒸出。

应该注意的是,原料一经磨碎,部分精油暴露在原料表面,很容易挥发而损失,所以应立即进行蒸馏,及时收集精油,切不可保存待用,延误蒸馏时机,降低出油率。

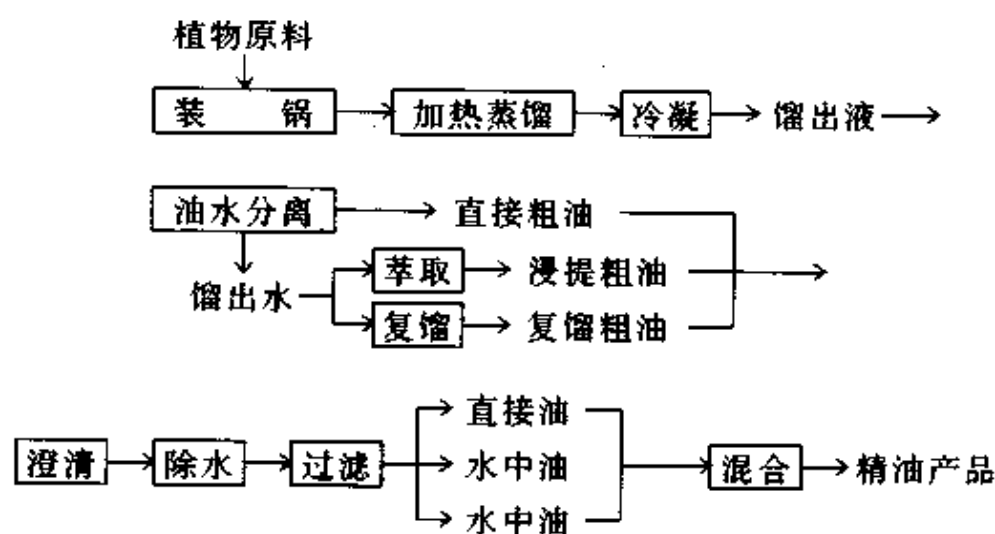
四、发酵处理

有的原料,如鸢尾根茎,在刚采集时是不发香的,经过发酵处理才会发香。通常将鸢尾根茎挖出来,除去须根,用40℃左右的温水洗去泥土,切成片状,晒干,打包,在通风干燥处贮存2~3年,然后可用水蒸气蒸馏。在贮存过程中有鸢尾酮逐渐形成,产生香气。

广藿香的枝叶会有广藿香油,但香气粗糙。为使香气变得调和些,要进行发酵处理。通常是连根拔起广藿香,切除根部和基干,用水清洗,置于太阳下晒两天,再阴干3天,待干燥后,进行水蒸气蒸馏,得到香气调和的精油。

第四节 水蒸气蒸馏的工艺

用水蒸气蒸馏法从植物中提取精油的工艺过程,可用如下的方框图表示:



工艺说明如下:

一、装 锅

把植物原料(包括预处理过的原料)放入蒸馏锅的操作叫装锅。

植物原料不要把锅内空间全部占满,应留有一定的空间。原则上原料装载高度为筛板上高度的80%左右。蒸馏时膨胀的原料应装得低一些,会收缩的原料应装得高一些,当不再膨胀或收缩时,原料高度约为筛板以上高度的80%左右。留出20%左右的高度用来容纳蒸出来的油水混合蒸汽,也可防止因油水混合蒸汽冷凝,在冷凝器部位造成负压,使细小轻质原料被吸入鹅颈,出现堵塞现象。通常在蒸馏锅顶安装铜丝网,挡住细小轻质原料,避免鹅颈堵塞。

对原料的堆放,水中蒸馏时,只要装得均匀就可以了;对水上蒸馏和直接蒸汽蒸馏,原料的堆放要讲究质量,堆放鲜花、干花要均匀松散,堆放鲜叶必须层层压实,堆放破碎的粉粒状原料除了均匀外,锅壁四周要压紧,对蒸馏后会膨胀的种子原料要分格堆放。原料堆放不讲究,容易造成蒸汽“短路”和原料“穿洞”现象,即从锅底部往上的蒸汽从某些部位直接上升,而其它部位没有水蒸气透过。其后果是蒸馏不完全,严重影响出油率。

二、加 热 蒸 馏

蒸馏时要注意馏出速率和蒸馏时间。

每小时蒸出精油数量的多少叫馏出速率。馏出速率的大小与蒸馏锅的大小、原料的组织情况和原料的破碎程度等因素有关。一般说来,在蒸馏开始阶段,馏出速率应慢一些,以后逐渐加大。要防止蒸馏速率突然增大,以免系统中的空气把精油蒸气带出系统以外。平均来说,每小时蒸出的精油约占精油含量的5%~10%。但对组织比较松散或者破碎较充分的原料,馏出速率可小一些。而对山苍子、香茅等含醛量较多的原料,应快速蒸馏,

以免醛类发生聚合、氧化等反应而变质。

蒸馏进行到蒸出的精油不再随时间的延长而增加时,达到了蒸馏的终点。从蒸馏开始到蒸馏终点所需的时间叫蒸馏时间。蒸馏时间的长短与原料的种类、组织状况、破碎情况以及水蒸气的压强等因素有关。事实上,在蒸馏时间内只蒸出植物中所含精油总量的90%~95%。一般的鲜花、鲜叶蒸馏时间较短,为3~5h,但依兰花的蒸馏时间长达16~20h。组织比较松散或经充分破碎的原料,蒸馏时间短一些,相反则长一些。加压蒸馏比常压蒸馏的蒸馏时间要短。

三、冷 凝 分 离

蒸馏开始后,油水混合蒸汽上升,逐渐驱逐空气,这时应缓慢地进行,以免油水混合蒸气与空气一起被驱逐出去。当驱完空气以后,要让油水混合蒸汽完全冷凝为馏出液,要求冷凝器有足够的冷却能力。对大多数精油要求冷却到室温或接近室温;对鲜花类精油要冷却到室温以下;对于高沸点精油,如香根油等,可以有较高的冷却温度,如35~45℃。

馏出液中含有精油和馏出水,除了馏出水含的水溶性组分和悬浮油以外,一般可将油、水分离开来。通常在蒸馏结束后放置1h左右,经油水分离器分离。油水分离器是依据精油与水密度的差别制成的,可以间歇出油出水,也可以连续出油出水。水中蒸馏和水上蒸馏通常采用连续出水的油水分离器,让馏出水流回到蒸馏锅内,保持锅内水量恒定。

四、馏出水的处理

精油中有些成分能溶于水,如醇类、醛类物质等,香气质量好,应该回收。常采用萃取法和复馏法。

用不溶于水的挥发性有机溶剂作萃取剂,如石油醚、苯、环己烷等,能使溶于水的精油成分转移到挥发性有机溶剂中。在萃取

器中盛萃取剂,馏出水依靠静压强流过萃取剂,精油成分在水和萃取剂之间分配,经过几个萃取器的处理,大部分精油成分转移进入萃取剂。一般经二级萃取能提取出60%~70%的精油成分,如用苯间歇搅拌萃取,经过1h左右能提取出75%左右的精油。用连续萃取法,效率还要高。蒸发除去萃取剂后,得到的精油叫浸提粗油。

采用水蒸气蒸馏设备,在蒸馏锅内盛馏出水的蒸馏叫复馏。复馏比水蒸气蒸馏容易进行。开始时复馏速率也应慢一些,尽量排除空气。复馏出的馏出液占锅内馏出水的10%~15%时,可以停止复馏,那时锅内馏出水基本上不含精油了,可以弃去。从馏出水中复馏出来的精油叫复馏粗油。

五、产品的净化精制

不管是直接粗油,还是浸提粗油、复馏粗油,都含有水分和杂质,需要净化精制。

三种粗油均需分别静止、澄清、脱水,有时需加热、澄清、脱水,也可以用少量脱水剂脱水(如无水硫酸钠)。接着是进行过滤,一般是采用常压过滤,较难过滤的粗油要进行减压过滤,甚至要进行预热保温减压过滤。

从直接粗油经净化精制得到的精油叫直接油或一次油。从馏出水中得到的粗油经净化精制得到的精油叫水中油或二次油。直接油与水中油或一次油与二次油按比例混合成为精油产品。但药用精油中不能含水中油。精油产品的头香可能不好,可以开盖放置,让不良气息挥发走以后,香气会变得调和些。

第五节 压榨法提取精油的原理

虽然水蒸气蒸馏法广泛用于精油的提取,但柑橘类等原料不适宜用水蒸气蒸馏法,因为柑橘类等原料含有萜类、醛类组分,受热

容易发生聚合、氧化作用,使精油变质。萜类、醛类等物质被称为热敏性物质,提取热敏性物质只能在常温。对柑橘类精油的提取通常用冷压和冷磨的方法,统称为压榨法。

适于用压榨法提取精油的原料有橘子、橙子、柠檬、柚子、佛手、姜等。压榨所得精油保持了新鲜原料的香气,质量较好。

如图4-3所示,柑橘有外果皮、中果皮、内果皮三层果皮。中果皮是由退化的细胞组成的海绵状物质,内含有果胶酸等物质。在外果皮表层有许多油囊,直径约0.5mm,无管腺,周围无色壁,是由退化的细胞堆积而成。精油存于油囊中。未经破碎,柑橘精油是不会流出来的。若用水浸泡一定时间后,水能渗入油囊,使油囊内部压强增大,那时用手挤压或施加外部压强或用针刺,则油囊破裂,精油会喷射出来。

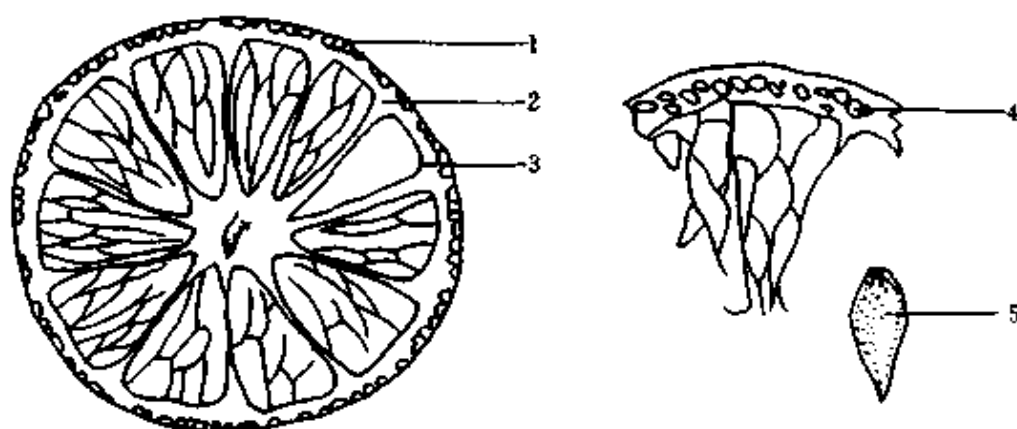


图 4-3 柑橘果剖面及油囊放大图

1. 外果皮 2---中果皮 3---内果皮 4--油囊 5--种子

第六节 压榨的方式

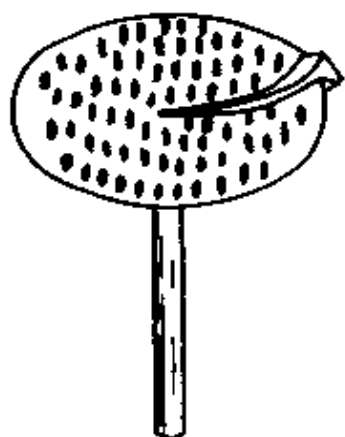
柑橘类精油的提取可用磨和榨两种方式。

一、冷 磨

柑橘类精油存在于外果皮浅表处的油囊中,用尖刺刺破外果

皮,就能将油囊刺破,让精油流出来。

最古老的设备是漏斗形的剉榨器。如图4-4所示。



剉榨器用黄铜制成,漏斗直径约20cm,内壁上装有很多小尖刺,漏斗形的颈下口是封闭的。手拿柑橘类果实放在漏斗内壁上滚磨,油囊被小尖刺刺破,精油和碎皮屑流入漏斗颈中。当颈内盛满时,倾出精油和碎皮屑,接收在容器中,将碎皮屑滤除,得

图 4-4 漏斗形剉榨器 到精油和水的混合物,然后分出精油。

国内常用的简易磨橘机如图4-5所示。

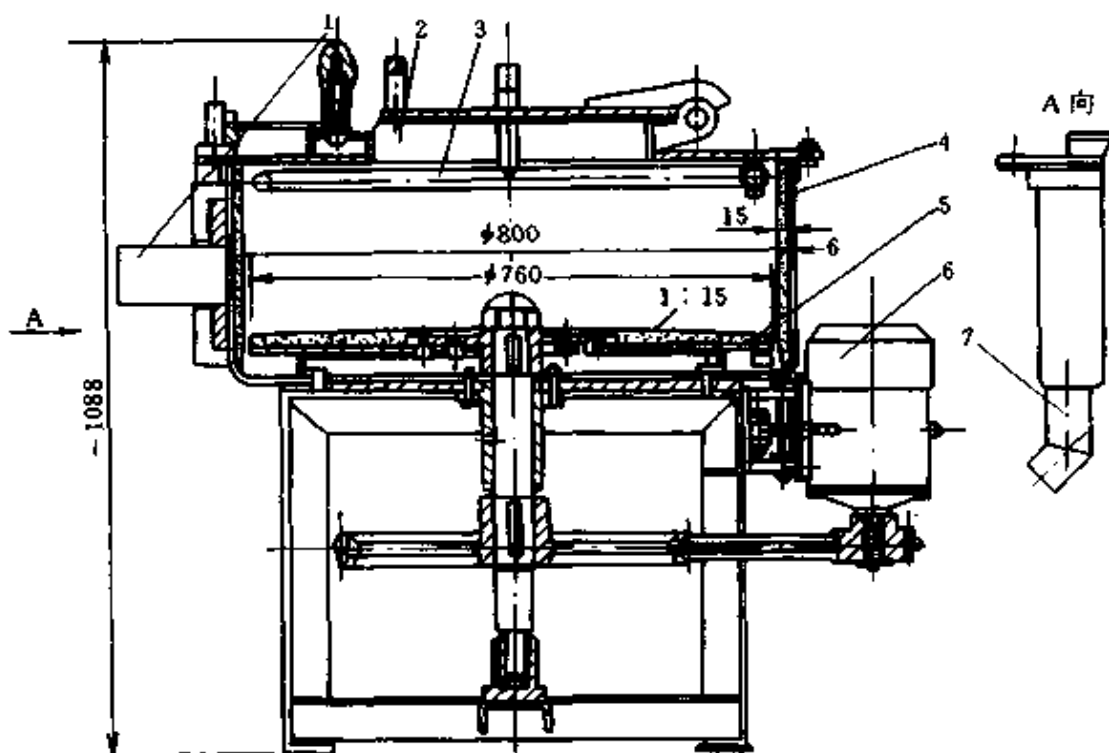


图 4-5 平板式简易磨橘机

- 1—排橘口 2—进料口 3—喷淋管 4—壳体
5—底盘 6—传动机构 7—出油口

简易磨橘机的壳体形似圆柱桶,用不锈钢制成。中心轴上端伸入壳体,并装有底盘,底盘随轴转动。底盘表面和圆柱桶内壁上均有一层金刚砂涂层,能刺破柑橘类果实外表皮上的油囊。圆柱

桶上方安有喷淋管,从喷淋管喷出的喷淋水冲洗被刺破的果实。油水混合物从圆柱桶的底部流出。

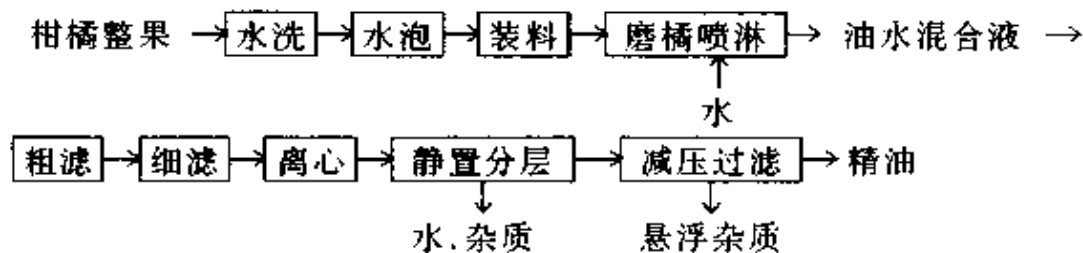
二、冷 榨

最简单的设备是在木桶内装一个固定的凹形下压板,在凹形中放有柑橘类果皮,在上方有一个凸形上压板,上压板与手柄相连。将上压板压下时,果皮油囊受压、破裂,精油流出。

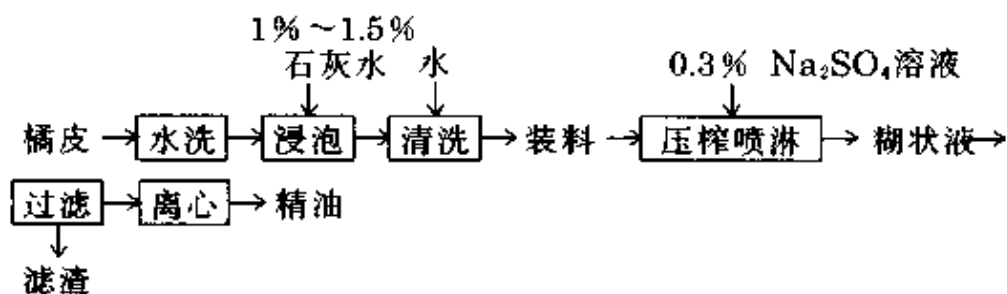
要处理大批量柑橘类果皮,可采用螺旋压榨机。螺旋压榨机有一个锥形螺旋轴,由大到小,轴外有两片半圆形多孔板包住。果皮进入运转着的螺旋轴后,被逐步推向小端,压缩比为10:1。即果皮由10体积变为1体积。果皮受压破碎,油囊开裂,精油喷射而出。螺旋压榨法带来的问题是海绵组织被破坏,大量果胶酸溶入水中,给油水分离带来麻烦。

第七节 压榨法提取精油的工艺

冷磨法适宜于从整果取油,提取精油的工艺过程可表示如下:



冷榨法适宜于从果皮取油,螺旋压榨法提取精油的工艺可表示如下:



冷磨、冷榨所用的加工设备不同,使果皮的破碎情况不一样,得到的油水混合物的组成也不相同。冷磨法得到的油水混合液中,除了水和悬浮杂质以外,就是精油。冷榨法的压力大,果皮能被压成碎屑,不仅外果皮的油囊破裂流出精油,而且中果皮内的果胶酸也被挤出,影响到精油与水的分离。所以这两种加工方式的工艺有一些区别,但总的来说,还是相似的,可分为预处理、磨榨喷淋、过滤、离心分离和产品精制等过程。

一、原料预处理

原料预处理包括水洗、浸泡等操作。

整果要先用水洗去表面的杂物,使水渗入油囊,增大内部压强。鲜果皮用水洗去表面杂质后,要用1%~1.5%的石灰水浸泡,使果胶酸变为不溶于水的果胶酸钙,并使果皮浸泡到有弹性而又不能折断,使冷榨时精油有较强的喷射力。干果皮在用水洗去杂质后,用水浸泡软化,然后用石灰水浸泡剂处理。

浸泡剂与果皮的质量比一般为4:1,浸泡6~8h。浸泡的方法有静置浸泡和循环浸泡两种。循环浸泡法要有水泵和高位槽,浸泡池底的浸泡液经水泵输送到高位槽,再由高位槽经喷淋管均匀地喷到果皮上。

浸泡过的果皮表面附有石灰浆,影响过滤和分离,故应该用大量清水冲洗,除去石灰浆。

二、磨榨喷淋

不管是冷磨还是冷榨,油囊破裂后,精油不可能全部喷射出来,仍有一部分留在油囊中,也有一部分被果皮屑和海绵组织吸收,需要用喷淋水不断地喷射到被磨榨的原料上去冲洗,把精油洗出来。整果冷磨可用清水也可用循环喷淋水喷淋。冷榨果皮用0.3%的 Na_2SO_4 溶液喷淋,在使用循环喷淋水时,要用小苏打或醋酸调整酸度,控制pH值在7~8或6~7,微碱性能抑制酶的活动,微

酸性能保护精油的有效成分。此外,往循环喷淋水中加些电解质,保持其质量分数为0.3%,防止胶溶作用,以免生成果胶酸胶体。在循环喷淋水被使用0.5d或1d以后,要用蒸馏法回收水中精油。如果循环喷淋水已开始变质,应弃去。

三、过 滤

冷磨、冷榨总要产生果皮碎屑,螺旋压榨得到的碎屑会更多。用喷淋水冲洗时,果皮碎屑与油水混合液被收集在一起。在油水分离之前,首先要除去果皮碎屑。通常用铜网作过滤材料,先用24~26目的铜网进行粗滤,除去较大的碎皮,后用80~100目的铜网进行细滤,除去较小的碎屑。

四、离 心 分 离

除去了果皮碎屑的油水混合液,要用离心机使密度不同的油和水分层,离心机的转速为6000r/min。当离心机正常运转时,加入油水混合液,进料量不宜太多,否则影响分离效果。当离心一定时间后,由于积累了杂渣,分离效果下降,进料速度应放慢。当离心机连续使用5h左右,要停机拆洗一次。

五、磨榨后果皮的处理和产品精制

冷磨后的果实,经剥皮得到果肉,可加工成罐头。而果皮经破碎后,可用水中蒸馏法回收精油。用螺旋压榨法,过滤得到的碎屑也可用水中蒸馏法回收精油。循环喷淋水也可由水中蒸馏法得到精油。从果皮、果皮屑、循环喷淋水,经水中蒸馏出来的精油叫水中油。

由高速离心机分离出来的精油,可能含有极少量的水分和杂质,显得不完全澄清,需经一段时间的静置,使水分和杂质沉降下来。静置时温度要低一些,一般是5~10℃,防止温度过高时萜烯类化合物的聚合、氧化。静置到精油澄清后,采用减压过滤法除去

悬浮杂质,这样得到的精油叫冷法油。

冷法油的质量好。水中油不得与冷法油混合使用。冷法油含有不稳定的萜烯类物质,在使用前常用60%~75%乙醇进行除萜处理。

第八节 浸提法制取浸膏和净油的原理

压榨法最适于从柑橘类果实提取精油。水蒸气蒸馏法使用得较早较广,但必须经过加热处理,在加热过程中有些易挥发组分可能被蒸走,有些高沸点组分可能蒸不出来。

另一种重要的制取植物香料的方法叫浸提法,也叫萃取法。该法是采用挥发性有机溶剂浸泡香料植物的花、枝、叶、果、根、干和茎等部位,萃取出植物香料。浸提法所得香料产品能较好地保留原料的原有香气,也能把低沸点、高沸点组分都提取出来。甚至在蒸馏法、压榨法无能为力的时候,浸提法能发挥它的特殊能力,把香料植物制成香料产品。

浸提法制取香料制品,要选用合适的溶剂。能作为浸提溶剂的液体要具备一定的条件,比如:

(1) 具有挥发性,在常温下不易大量挥发,在稍微受热时变得容易挥发。

(2) 沸程小,蒸发后不留下残余物。

(3) 对精油的溶解度大,对水的溶解度很小。

(4) 溶解选择性好,对香成分的溶解能力强,而对植物中的蜡、色素、蛋白质、糖和树脂等杂质的溶解能力弱。

(5) 无色、无味,化学惰性,对人体危害小,不易爆炸和燃烧。

能完全符合这些条件的溶剂是不易找到的。常用的浸提溶剂是乙醇、石油醚、苯、氯仿、丙酮、丁烷等。工业上常在使用前简单处理一下,即重新精馏一次,除去杂臭气味。国外有采用超临界状态的二氧化碳(温度304K,压强7.3MPa)液体作浸提溶剂的报道,

该溶剂确实是惰性、无味、无毒、不燃不爆，难溶于水，易挥发的良好浸提溶剂，最适合于鲜花类植物香料的制取。

浸提法实际上是物理过程。香料行业主要进行液-固浸提，即用浸提溶剂与固体原料接触，把原料中的香成分提取出来，涉及到渗透、溶解、分配、扩散等一系列复杂的过程。

一、渗透

对于干燥原料，首先要用水润湿。而鲜花中水分多达80%，鲜叶中水分多达60%，不需要用水润湿，它们本身就已经是湿润的了。湿润的原料与极性溶剂(如乙醇、丙酮等)接触，溶剂分子较易向原料内部渗透。而湿润的原料与非极性溶剂(如石油醚)相接触，溶剂向原料内部渗透就很困难，可加少量极性溶剂到非极性溶剂中。这里的少量极性溶剂是水和非极性溶剂之间的桥梁，使非极性溶剂的分子也能跟随渗透到原料内部。

二、溶解、分配

植物细胞原生质内含有精油。浸提溶剂渗透到细胞原生质中，细胞液与溶剂是分层的，精油既能溶于细胞液，又能溶于浸提溶剂。这时细胞原生液中的精油会转移到浸提溶剂中，形成两种溶液，即精油在细胞液和渗入的浸提溶剂中形成的溶液。显然有一个分配问题。在一定温度下，细胞原生质内两种溶液达成动态平衡时，遵循分配定律，即它们的浓度之比等于常数。

设 c_1 为两相平衡时被浸提组分在浸提溶剂中的浓度， c 为两相平衡时被浸提组分在细胞原生液中的浓度。

则有：

$$K = \frac{c_1}{c}$$

K 是分配系数，其数值与细胞原生液的种类、浸提溶剂的种类和温度有关。

三、扩 散

细胞原生质内的溶液能透过细胞壁。其中的精油与周围的浸提溶剂接触,使周围浸提溶剂或含低浓度溶质的溶剂中精油浓度上升。当然浸提溶剂要透过细胞壁进入细胞原生质中。细胞壁内外精油浓度的差别成了扩散的动力,精油不断向浸提溶剂方面转移,当细胞内溶液与细胞外溶液的精油浓度相等时,达到平衡状态,宏观的扩散过程就终止。设法造成细胞内外溶液的浓度差(如更换新鲜溶剂),可继续进行浸提过程。

对一定种类的植物原料,用一定种类的浸提溶剂,要增大扩散量,有四个办法:

1. 加大浓度梯度

翻动原料,搅拌原料与浸提溶剂混合物,循环浸提溶剂,更换新鲜浸提溶剂,让原料与浸提溶剂逆流,都能加大浓度梯度,增大扩散量。但要注意更换浸提溶剂次数不要太多,否则,溶剂消耗过多,造成精油的损失也多,同时,给操作也带来麻烦。

2. 增大接触面积

切断、破碎、磨粉的原料比大块大段的原料具有较大的表面积,浸提时具有较大的接触面积,有利于增大扩散量。但鲜花原料一般不用切断、破碎,即使采用翻动、搅拌、循环溶剂等方法,也要防止损伤,以免香气变坏。

3. 提高浸提温度

提高温度能增强渗透、溶解、分配、扩散作用,加大扩散量。但温度要适当,应低于浸提溶剂的沸点,一般不超过70℃。必须强调的是,鲜花原料只适于常温和低温浸提。如果鲜花原料不在常温和低温下浸提,原料中的热敏性物质易发生氧化、聚合反应。

4. 延长时间

延长时间能增加浸提出来的香成分,但延时不能过长,否则能浸提出较多的不需要的物质,影响浸提制品质量,影响生产效

率,降低经济效益。

第九节 浸提方式

浸提方式有四种,即固定浸提、搅拌浸提、转动浸提和连续浸提。

一、固定浸提

在浸提锅内放置原料和溶剂,使溶剂没过原料,溶剂与原料两相都不作运动,处于相对静止状态,让溶剂渗入原料组织细胞,并使香成分向细胞外扩散。固定浸提也叫静止浸提,最适于娇嫩鲜花和易被损伤的原料。固定浸提所用设备简单,但属于间歇操作,浸提时间长,效率低。

为了提高固定浸提的效率,在浸提锅底部浸出液内安装管道,通过水泵将浸出液抽至浸提锅顶部,再回入浸提锅。或者把水泵抽出的浸提液打入浓缩锅,把浓缩蒸发出的回收溶剂再回入浸提锅。回收溶剂几乎是纯溶剂,加大了浓度梯度,进一步提高了浸提效率。

固定浸提的浸提液循环使用一段时间以后,原料与浸提液中香成分的浓度差越来越小。当浓度差为零时,就结束了浸提过程。

二、搅拌浸提

在固定浸提基础上,安装搅拌器,搅拌器的缓慢转动,使原料与溶剂都产生运动。工业上常用的刮板式浸提机如图4-6所示。

刮板式浸提机用不锈钢制成。固定的外壳内装有中心轴,轴上装两组刮板。外壳内盛放溶剂和原料,原料也是没在溶剂里的。由电机带动中心轴,轴带动刮板转动。转速为 $2r/min$ 。

刮板式浸提机转动浸提的特点是:适宜于鲜花和小颗粒原料,不易损伤原料;属间歇式操作,浸提效率比固定浸提高。

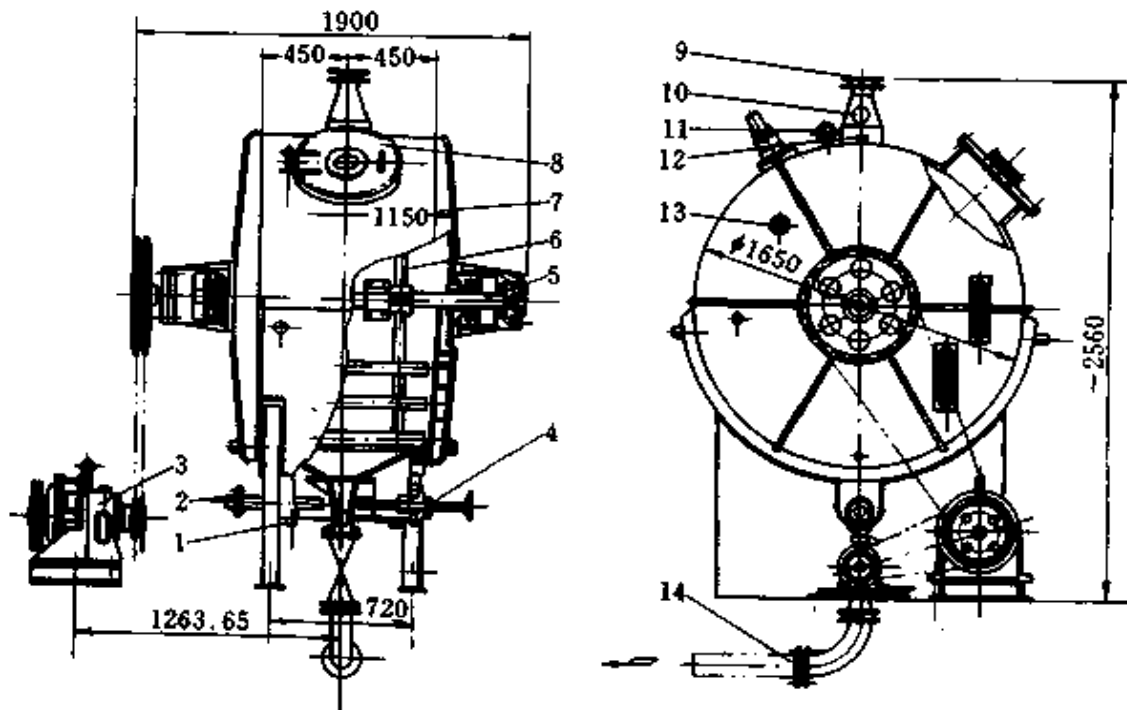


图 4-6 1.5m³刮板式浸提机

- 1—浸液出口 2—蒸汽进口 3—传动装置 4—废液出口 5—主轴
 6—刮板 7—外壳 8—进料门 9—出汽口 10—压力表 11—温度计
 12—透气口 13—溶剂进口 14—排污口

三、转动浸提

转动浸提是借转动使原料与溶剂作相对运动。通常使用的转鼓式浸提机如图4-7所示。

转鼓式浸提机外形像面鼓，外壳固定，花筛主轴装有轴承支撑于机体上，在外壳两端装有填料函保证气密性。外壳上开了两个门，分别为进料门和出料门。花筛周边上开有四个门，供加料出渣用。进料时，当外壳上的加料门与花筛门对准就可以了。花筛上布满1.5~2mm的小孔，既能使溶剂渗入，又能防止原料的漏出。

转动浸提的特点是：转动时原料翻动，浸沥交错，加快了溶剂的渗透和扩散，提高了浸提效率，适宜于茉莉、白兰、墨红、黄兰等的浸提，对易在转动时损伤或碰坏的鲜花不合适，会促进酶的活动而影响浸液质量。

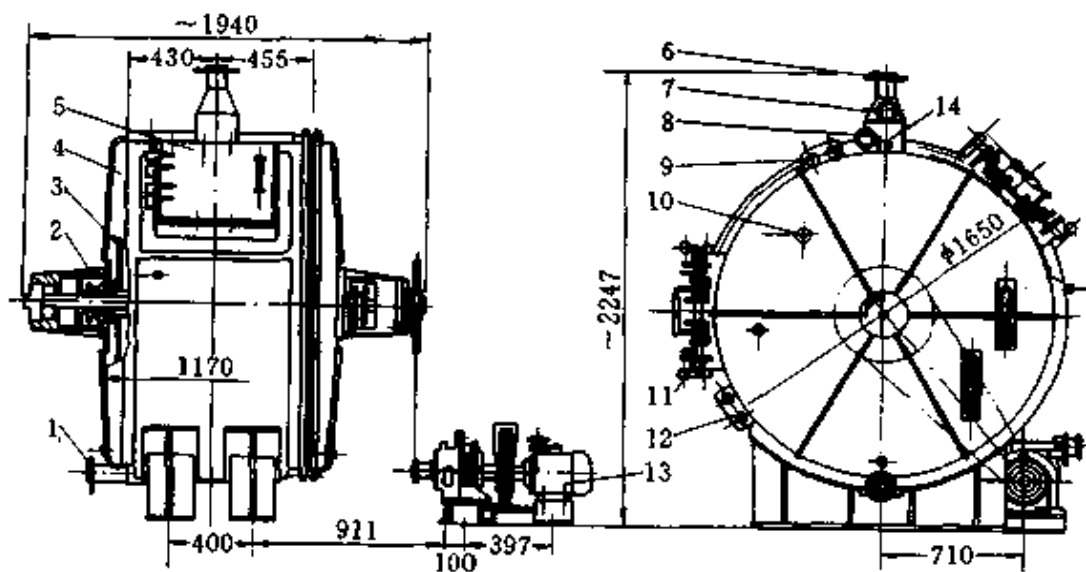


图 4-7 1.5m³转鼓式浸提机

- 1—浸液出口 2—主轴 3—花筛 4—外壳 5—进料门
 6—出汽口 7—压力表 8—温度计 9—清洗口 10—溶剂进口
 11—出料门 12—蒸汽进口 13—传动装置 14—透气门

四、连续浸提

固定浸提、搅拌浸提、转动浸提都是间歇式浸提。连续浸提能大批量处理原料。连续浸提设备有好几种，这里介绍平转式连续浸提器，如图4-8所示。

平转式连续浸提器有固定的气密性外壳，内部装了15~18个绕主轴缓慢转动的扇形料斗，支撑原料的筛门被绞链绞结在料斗底部，在适当的位置上，筛门自动打开和关闭。

原料自进料口落入料斗，料斗随主轴顺时针方向转动，溶剂由喷淋管自上而下喷淋在料层上，把香成分浸出，浸提液经筛网流入浸提液接收器内，再用泵喷淋到次级花层上，形成原料与溶剂的多级逆流连续浸提过程。喷淋级数因原料种类而异，一般的浸提时间为0.5~1h。当料斗转到出料口上方时，筛门因失去撑杆的支撑而自动打开出料。当转到撑杆能支撑的位置时筛门自动关闭。当转到进料口下方时，料斗内又装了原料。

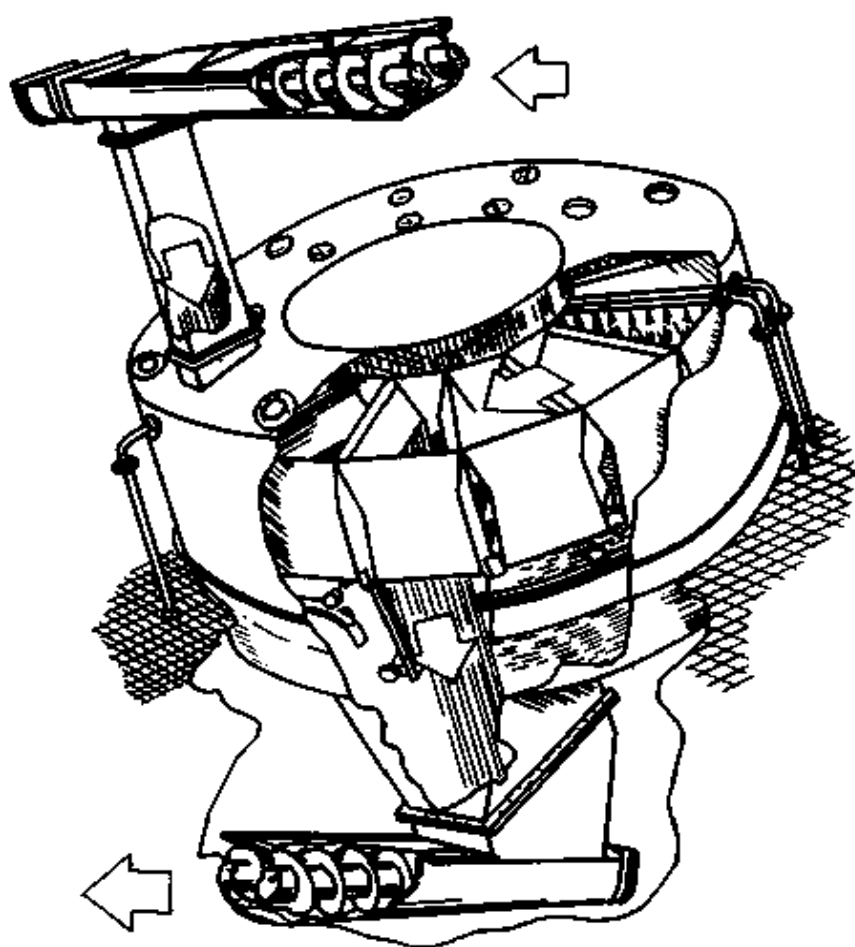


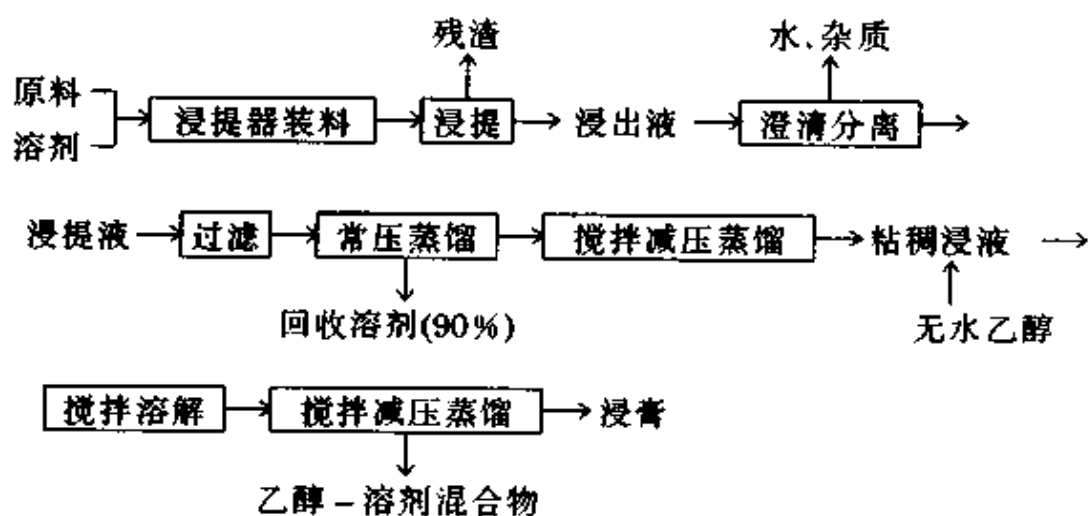
图 4-8 平转式连续浸提器剖视图

连续浸提的特点是：连续进行，处理原料量大，能及时地在原料加工的最佳条件下进行加工；料斗内原料间不作相对运动，溶剂喷淋量大，保持足够大的浓度梯度，浸提效果好；劳动条件改善，劳动强度减轻。但因喷淋后尾气中溶剂含量高，要有回收尾气的装置。

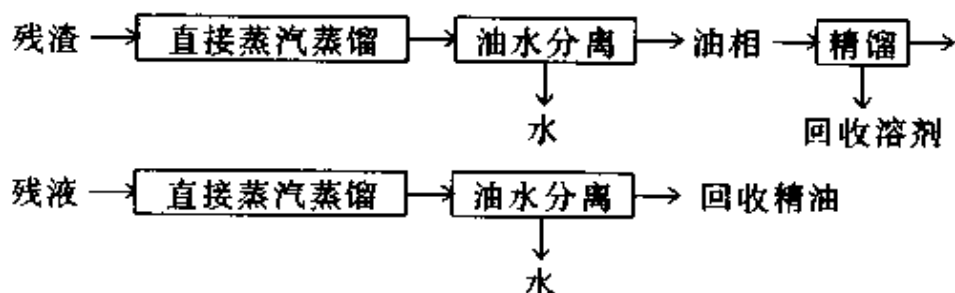
第十节 制取浸膏、净油的工艺

一、工艺方框图

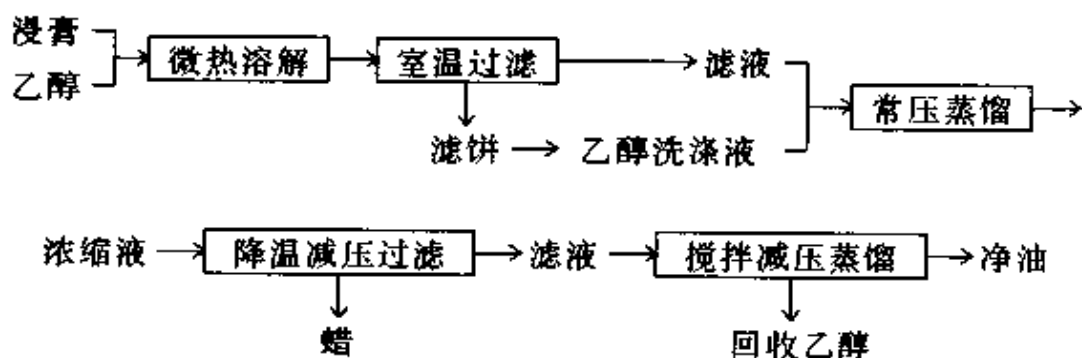
制取浸膏的工艺：



浸提残渣的处理工艺:



制取净油的工艺:



二、工艺说明

1. 原料预处理

在原料预处理方面,浸提法与水蒸气蒸馏法有相似之处。如

茉莉、大花茉莉、晚香玉等采集的是即将开放的花蕾,但那时并不发香,经过一定时间的呼吸和代谢作用,花蕾才开放发香。由于呼吸、代谢时要放出一定的热量,需要良好的通风来散失这部分热量,否则会受热发酵变质。常用的办法是把花蕾松散地装在箩筐中,要薄层放置,高度不超过5cm,且在箩筐中安放竹制的通风筒,保持在室温。另外要保持一定的湿度,一般为80%~90%,必要时喷洒雾水,并轻轻地上下翻动花蕾。

桂花在每年9~10月份开花,采集6h后香气会变淡,存放10h以上花朵会枯萎、发热、发酵。为存放较长时间,可用饱和盐水腌制,在容器中放置浸泡过盐水的桂花,加满盐水,密封保存,可存放半年以上。且腌制过的桂花,香气浓郁、甜醇。

香荚兰豆、树苔要用发酵处理。香荚兰豆种子经2~3个月自然发酵才能发香。树苔在阴干打包保存一年以上才自然发香。当然,发酵过的原料在浸提前应适当回潮,使组织膨胀,利于浸提时的渗透、溶解、扩散过程。

2. 浸提器装料

装料的情况与浸提效率有重要关系。坚硬或大块原料应先破碎。料层不可太厚,最好分格装载。溶剂要足够,有最大的接触面积。装载高度要一致,一般为浸提器高度的60%~70%,转动浸提可装至80%~90%,对接触溶剂后会收缩的原料可适当多装些,对接触溶剂后会膨胀的原料,可适当少装些。

3. 浸提

浸提时溶剂的用量要控制,溶剂太少,影响浸出率,溶剂太多,会降低溶剂对香成分的选择性。固定浸提和搅拌浸提,原料与溶剂的数量比通常为1:4~1:5。转动浸提时溶剂可少一些,一般为1:3~1:3.5。连续逆流浸提时总溶剂量为原料量的4倍左右。

浸提温度通常是常温。温度的波动对浸出率和产品质量有影响。适当提高温度,浸出率提高,选择性变差,产品质量变差;适当

降低温度,浸出率降低,选择性变好,产品质量提高。对鲜花类原料采用低温浸提往往能得到香气好的优质产品。

在间歇浸提过程中,从浸提开始到放出浸出液所用的时间叫浸提时间。生产上在浸提时间内的实际浸出率只有理论浸出率的80%~85%,对像大花茉莉等需要快速浸提的原料,实际浸出率能达到理论浸出率的70%~75%就可以了。浸提时间与原料种类、原料组织状况、溶剂的性质、温度等多种因素有关。如通常白兰花的浸提时间为3h,大花茉莉为0.25h,茉莉花为2h左右。

4. 浸出液的蒸发浓缩、制膏

浸出液是指浸提结束,分出残渣后的液体。浸出液静置分层,分出水分和杂质,进行过滤。滤液中含有大量溶剂,进行常压蒸馏,回收90%的溶剂,并能得到浓缩浸出液。常压蒸馏时要控制温度,温度不宜过高,否则会造成蒸馏速度比较快。如间歇式宜用夹层水浴加热,连续式可用薄膜蒸发器。这对鲜花类原料被浸出的热敏性成分有好处,不致氧化、聚合。

常压蒸发浓缩得到的浓缩浸出液,可用搅拌减压浓缩法进行二次浓缩。采用水循环式喷射真空泵,真空度在80~84kPa,热水夹层加热,控制温度在35~40℃,冷凝水是一10℃冰盐水,接收器用-10~-5℃冰盐水降温。当蒸发浓缩至一半左右,要连续搅拌,转速为120~150r/min,蒸发浓缩成粗膏。

粗膏呈粘稠状态,尚含少量残留溶剂。向粗膏中加入无水乙醇,无水乙醇与残留剂石油醚的比例为1:4,形成恒沸点混合物,再搅拌溶解,控制温度38~40℃,真空度93~95kPa,能快速赶走残留溶剂,并得到香气质量好的浸膏。

5. 残渣处理

浸提结束,在得到浸出液的同时,也得到残渣。残渣中尚含有溶剂,占原料的50%左右,残渣中的花蕊含的香成分并没有全部浸提出来。处理残渣的目的是回收溶剂和香成分。

残渣经直接蒸汽蒸馏,得到油水混合物。从油水混合物中分

出水分就得到油相，油相经过精馏分离出溶剂。余下的油相经直接蒸汽蒸馏又得到油水混合物，分去水分，可回收精油，这是副产品。

6. 净油的制取

在浸提过程中，植物原料内的蜡溶入了溶剂。在蒸发浓缩制膏过程中，未能被除去，仍与香成分一起存在于浸膏中。浸膏经除蜡以后的产品被称为净油。

乙醇对蜡的溶解度明显随温度下降而下降，而对香成分的溶解度基本上无多大影响。利用降温时蜡与香成分在乙醇中溶解度的差异，能达到除蜡的目的。但应强调，蜡是不可能被完全除去的，或多或少总有少量的蜡与香成分混合在一起。

除蜡制净油的过程为：

(1) 溶解 首先用95%以上的精制乙醇溶解浸膏。浸膏与精制乙醇的用量比为1:6~1:7。乙醇量过大，溶解的蜡较多，使除蜡困难。乙醇用量过小，影响香成分的溶解。溶解过程可以稍稍加热，促进浸膏溶入精制乙醇。

(2) 过滤 浸膏被精制乙醇溶解后，放置冷却到室温(一般是15~25℃)再过滤除去蜡质。对滤饼要用精制乙醇洗涤，直至蜡质不含香气。用去的精制乙醇洗涤液的体积与溶解时使用的乙醇体积相等。

(3) 常压蒸馏 把上述滤液和洗涤液合并，进行常压蒸馏，回收大部分溶剂乙醇，得到浓缩液。浓缩液的数量大约是浸膏用量的3倍。

(4) 降温减压过滤 为了进一步除蜡，需把浓缩液降温，如降到0℃或-20~-15℃。冷冻时间一般为2~3h。在真空度为80~93kPa的条件下，过滤冷冻液，得到滤液。

(5) 搅拌减压蒸馏 经降温减压过滤得到的滤液，含蜡量很少，但仍含有乙醇，需经搅拌减压蒸馏除去。真空度为70~80kPa，水浴温度为40~60℃，加快乙醇蒸发，最后得到净油。净油中乙醇

残留量应小于0.5%。

思考题

- (1) 水蒸气蒸馏的基本原理是什么?
- (2) 水蒸气蒸馏锅内盛水的多少是否与馏出液中精油的质量分数有关?为什么?
- (3) 水蒸气蒸馏的蒸馏设备由哪几部分组成?
- (4) 水蒸气蒸馏的方式有哪几种?试从蒸馏锅内原料与水的接触情况加以说明。
- (5) 三种水蒸气蒸馏方式各有什么特点?
- (6) 在鲜花采摘后,来不及进行水蒸气蒸馏加工,应如何保存?
- (7) 一般的鲜叶是否在采摘后立即加工,为什么?
- (8) 干燥的植物根、枝、皮等原料在进行水蒸气蒸馏之前,应注意哪些问题?为什么?
- (9) 鸢尾根茎、广藿香枝叶在进行水蒸气蒸馏之前,为什么要进行发酵处理?
- (10) 为什么在水蒸气蒸馏锅内,原料不能把锅内空间全部占满?
- (11) 在蒸馏开始阶段,为什么要使蒸馏速率慢一些?
- (12) 水蒸气蒸馏时,冷凝器的温度应如何控制?
- (13) 水蒸气蒸馏时,采用回水连续蒸馏有什么好处?
- (14) 水蒸气蒸馏得到的直接油和水中油在使用时是否可以混合?
- (15) 柑橘类精油存在于果实的什么部位?
- (16) 压榨法提取精油的原理是什么?
- (17) 提取柑橘类精油有哪些方式?分别适用于哪种情况?
- (18) 柑橘类果皮在压榨前应如何预处理?为什么?
- (19) 磨榨喷淋时应注意哪些问题?

(20) 压榨法提取精油,为什么要进行过滤?应选择什么规格的过滤材料?

(21) 压榨法所得到的冷法油,在使用前应进行何种处理?

(22) 就香气而言,浸提法得到的芳香制品有什么特点?

(23) 浸提用的溶剂应具备哪些性质?

(24) 浸提法提取植物原料中香成分的原理是什么?

(25) 为增大扩散量,提高浸提产率,可采用哪些办法?

(26) 通常有哪四种浸提方式?各有哪些特点?

(27) 有些原料在浸提前进行了腌制,这是为什么?

(28) 在浸提锅内装料要注意什么问题?

(29) 浸提锅内,原料与溶剂的质量比大约是多少?

(30) 在由浸膏制净油的过程中被除去的物质是什么?

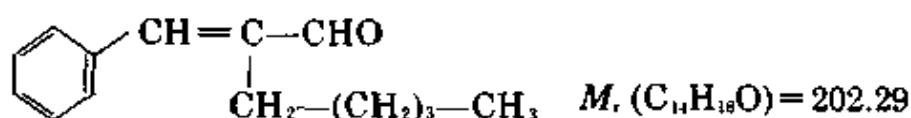
(31) 应根据什么原则选择脱蜡用的溶剂?

第五章 最常见的合成香料的性质和用途

根据本教材香精配方的侧重点,本章选择了42种合成香料进行重点介绍,同时还顾及了香气分类中拟定的十二种非花香香韵,花香香韵则穿插于其中。对于每一种合成香料,都分别列入了化学结构式、相对分子质量、理化常数、香气性能及应用范围,有部分品种还注明了商品名称。在理化常数中,相对密度除另有注明以外,均为25℃/25℃;折射率与旋光度均为20℃。

第一节 青滋香(包括清香)

一、 α -戊基桂醛(α -Amyl Cinnamic Aldehyde)



又称ACA(英文缩写)。

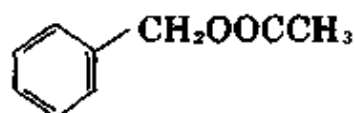
理化常数 浅黄绿色液体。相对密度0.960~0.970,折射率1.5540~1.5590,沸点约285℃,闪点>100℃,溶于6倍体积80%乙醇,溶于液体香料,不溶于水,酸值<5.0,含醛量(按C₁₁H₁₈O计)>97%。

香气 清甜柔和的茉莉、树兰花气息,有些油脂药草气息,又有类似铃兰、晚香玉、茉莉酮的气息,气势较强且透发、持久。

应用 广泛用于多种香精的调配,特别是与苯乙醇配合,可比拟茉莉酮,主要适用于茉莉、铃兰等香型的香精配制,但由于香气较为生硬,有时用量不宜过多。另应注意,其易被氧化而产生不愉快的酸败气息,及会导致变色的特点。多用于皂用香精中,一

般用量为2%~10%，最高可达到30%~35%。

二、乙酸苄酯(Benzyl Acetate)



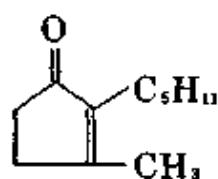
$$M_r(C_9H_{10}O_2) = 150.17$$

理化常数 无色液体(应为无氯)。相对密度1.052~1.056, 折射率1.5010~1.5030, 闪点96℃, 沸点215~216℃; 溶于6倍体积60%乙醇中, 溶于油质类香料中, 微溶于丙二醇, 几乎不溶于水和甘油; 酸值<1.0, 含酯量(按C₉H₁₀O₂计)≥98%。

香气 强烈的茉莉、铃兰花香气息, 香气清甜而透发, 并带有类似香蕉的果香香气, 但较为薄弱, 不够持久。

应用 它广泛应用于各种档次的化妆品和香皂香精中。乙酸苄酯价格低廉, 香气较好, 且清灵透发。在花香型、幻想型中能使香气格外清新, 在东方型等重香型香精中, 有提调香气的作用, 是茉莉、白兰等香型中的主香料, 在玫瑰、铃兰、晚香玉等香精中作协调剂, 芳樟醇和邻氨基苯甲酸甲酯对其香气有修饰作用, 可用苄醇酯类等定香剂增加其持久性。稳定性好, 不导致变色, 可广泛用于各种档次的香皂和化妆品香精中。

三、二氢茉莉酮(Dihydrojasnone)



$$M_r(C_{11}H_{18}O) = 166.27$$

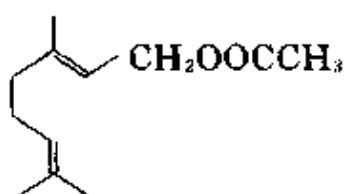
理化常数 几乎无色至微黄色液体, 久藏后色泽会转深。沸点230℃, 102℃(667Pa), 相对密度0.915~0.920, 折射率1.4750~1.4810, 闪点130℃; 溶于1~10倍体积70%乙醇或同体积80%乙醇中, 溶于油质香料, 稍溶于丙二醇, 极微溶于水。

香气 清鲜花香和较强青气并带果香和没药样气息。浓度大

时,青气较为突出并带苦涩气,稀释后方显出茉莉花清香。不足之处是香气少甜而过于生硬。

应用 宜用于茉莉、依兰、铃兰、晚香玉等花香型香精,在果香-花香复合型中,可以提调花香气势。如果微量与果香同用,可产生愉快的头香,有增强香柠檬、薰衣草、香紫苏和其它药草香型香气的功能。在香精中一般用量建议范围在0.1%~5%。使用时应注意其导致变色的性能。

四、乙酸香叶酯(Geranyl Acetate)



$$M_r(C_{12}H_{20}O_2) = 196.29$$

理化常数 无色液体。沸点245℃,相对密度0.900~0.914,折射率1.4580~1.4640,闪点>100℃,溶于5倍体积70%乙醇或2倍体积80%乙醇,溶于丙二醇和油类,极微溶于水和甘油,含酯量(按C₁₂H₂₀O₂计)≥90%。

香气 青甜的香柠檬样果香,有令人愉快的玫瑰和薰衣草样花香气,开始味苦,后有甜味,比香叶醇青而强,留香一般。储存不当容易分解产生乙酸气息。

应用 花香、果香配方中都广泛用之。在各类玫瑰型香精中,有增甜修饰作用,但用量过多会使玫瑰香气格局改变,是配制人造香叶油、香柠檬油、薰衣草油、橙叶油不可缺少的香料,适量与乙酸芳樟酯同用于茉莉、晚香玉、古龙等香型中。在花香、果香及药草香型配方中可用1%~5%,最高可达30%。在碱性介质中不稳定。

五、叶醇(Leaf Alcohol)



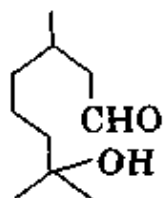
又称2-己烯-1-醇。

理化常数 无色液体。沸点156~157℃, 相对密度0.845~0.860, 折射率1.439~1.443; 微溶于水, 溶于乙醇及丙二醇, 与油类能互溶。

香气 强烈的叶草青香, 似茶叶和紫罗兰叶, 带有果香和酒样气息, 香气不持久。

应用 常微量用于许多香型来提调头香, 使之新鲜飘逸, 常与香叶油、薰衣草油、橡苔制品同用。用量从微量到1%。

六、羟基香茅醛(Hydroxycitronellal)



$$M_r (C_{10}H_{20}O_2) = 172.27$$

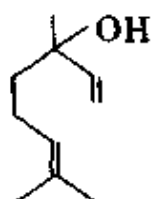
又称羟基香草醛, 国外商品名为Laurin。

理化常数 无色稠厚液体。相对密度0.917~0.955, 折射率1.4460~1.4550, 旋光 $+9^{\circ}0'$ ~ $+10^{\circ}30'$, 沸点241℃, 闪点132℃; 溶于同体积50%乙醇中, 溶于油质香料, 微溶于水, 在石蜡油、甘油或丙二醇中溶解性能不好; 酸值 <5.0 。

香气 青甜有力, 有似铃兰、百合花花香气息, 香气平和而持久。

应用 它是一种多用途的香料, 广用于各种花香型和许多非花香型香精中, 特别适用于兔耳草花、水仙、晚香玉等型, 尤其能使铃兰香型香气细腻。其青甜香气似橙花醇, 在玫瑰、茉莉等花香型中, 可用它代替橙花醇。它还是香水香精中很好的修饰剂, 可赋花香头香。在香精配方中用量为1%~4%。在碱性介质中不够稳定。

七、芳樟醇(Linalool)



$$M_r (C_{10}H_{16}O) = 154.25$$

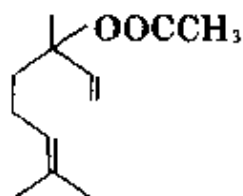
又称里哪醇,沉香醇。

理化常数 无色液体。相对密度0.858~0.875, 折射率1.4610~1.4640, 旋光 $-18^{\circ}\sim+2^{\circ}$, 沸点 198°C , 闪点 80°C ; 溶于2倍体积70%乙醇, 溶于丙二醇和油类, 微溶于水, 几乎不溶于甘油; 酸值 <1.0 , 含酯量(按乙酸芳樟酯计) $<0.5\%$ 。

香气 浓青带甜的木青气息, 似玫瑰木, 既有紫丁香、铃兰与玫瑰的花香, 又有木香、果香气息。香气柔和, 轻扬透发, 但不甚持久。

应用 它应用极广, 不仅能用于所有的花香型香精, 如茉莉、铃兰、水仙、晚香玉、玫瑰等, 也可应用于果香型、青香型、木香型、东方型、醛香型、素心兰型等非花型中, 还可用于配制香柠檬、薰衣草等人工配制精油。因在皂中较稳定, 故香皂香精中多用之。

八、乙酸芳樟酯(Linalyl Acetate)



$$M_r(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2) = 196.29$$

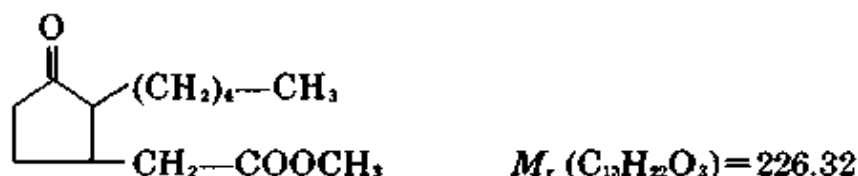
理化常数 无色液体。沸点 220°C , 相对密度0.900~0.914, 折射率1.4510~1.4580, 旋光 $-1^{\circ}\sim+1^{\circ}$, 闪点 90°C ; 溶于3~4倍体积70%乙醇中, 极微溶于水, 不溶于甘油; 酸值 <2.0 , 含酯量(按 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 计) $\geq 90\%$ 。

香气 青香带甜香气, 似橙叶、除萼香柠檬及生梨的气息, 又有似薰衣草的花香气息。香气较透发, 但不够持久。制备方法不同, 香气有异。香气较芳樟醇青香。

应用 用于香水、化妆品、香皂的加香。它是配制香柠檬、薰衣草等香型的重要香料, 也是配制茉莉、橙花等香型的基体香料之一。用于依兰、紫丁香和东方香型作为协调修饰剂, 以增青香果子头香; 在古龙型中可得到好的薰衣草气息, 也用于玫瑰麝香香

型。在含有水分的中等酸性或碱性介质中不够稳定。

九、二氢茉莉酮酸甲酯(Methyl Dihydrojasmonate)



商品名称为Hedione, Jessamona。

理化常数 几乎无色至苍黄或浅黄色油状液体。相对密度 d_4^{20} 1.000~1.003, 沸点 $>300^{\circ}\text{C}$ 、 155°C (667Pa);极微溶于水,溶于乙醇及油类;折射率1.459~1.461,含量 $\geq 90\%$,闪点 100°C 。

香气 透发、持久、强烈、优美的清鲜带甜的花香,似茉莉花一样香气,微带果香。

应用 是配制人造茉莉净油、茉莉及晚香玉香基的常用原料。少量用于铃兰型,能增浓并给予温和圆润感。在非花型的素心兰、东方型、新型古龙香型中使用,效果良好。它与木香能协调。以其价廉的特点可代替茉莉酮酸甲酯,但甜香扩散力较差,一般用量可在2%~15%,在花香的幻想型中,用量可加大至20%~25%。

十、庚炔羧酸甲酯(Methyl Heptine Carbonate)



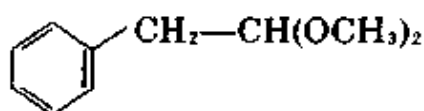
理化常数 无色或极浅黄色液体。沸点 217°C ,相对密度0.919~0.924,折射率1.4460~1.4490,闪点 89°C ;溶于6倍体积70%乙醇或2倍体积80%乙醇中,溶于油质香料,几乎不溶于水、丙二醇和甘油中;酸值 <1.0 ,含酯量(按 $C_9H_{14}O_2$ 计) $\geq 96\%$ 。

香气 强烈而尖锐的青香,略带果香和油脂气息,稀释后有似紫罗兰叶的叶青气,并似黄瓜皮、蔬菜叶的青香,香气尚为持久。

应用 习惯上用其代替紫罗兰叶油(不超过1%),可微量用于中、低档紫罗兰、桂花、鸢尾、铃兰、玫瑰、薰衣草及幻想型等。它是不可缺少的新鲜叶青气的香料,是炔酸酯类中最青的一种。本品

与紫罗兰酮类、丁香酚类和兔耳草醛同用时，效果较好。使用时最好稀释到10%。

十一、苯乙二甲缩醛(Phenylacetaldehyde Dimethyl-acetal)



$M_r (C_{10}H_{14}O_2) = 166.22$

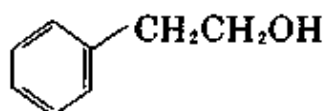
商品名为Viridine。

理化常数 无色液体。沸点221℃，相对密度1.000~1.006，折射率1.4930~1.4960，闪点82℃；溶于2倍体积70%乙醇，溶于油质香料，几乎不溶于水，酸值<1.0，不含氯，游离醛含量(按苯乙醛计)<1.0%，含量≥98%(色谱法)。

香气 具有似玫瑰香调的青甜气息，其青似鲜叶，并带酿香及苦杏仁样气息。香气相当透发、强烈，也较持久。

应用 用于玫瑰和紫丁香香精中最宜，也可用于茉莉香型中。它与香叶油、岩兰草油等同用于玫瑰、香叶、铃兰及东方香型等香精，有很好的效果。

十二、β-苯乙醇(β-Phenylethyl Alcohol)



$M_r (C_8H_{10}O) = 122.17$

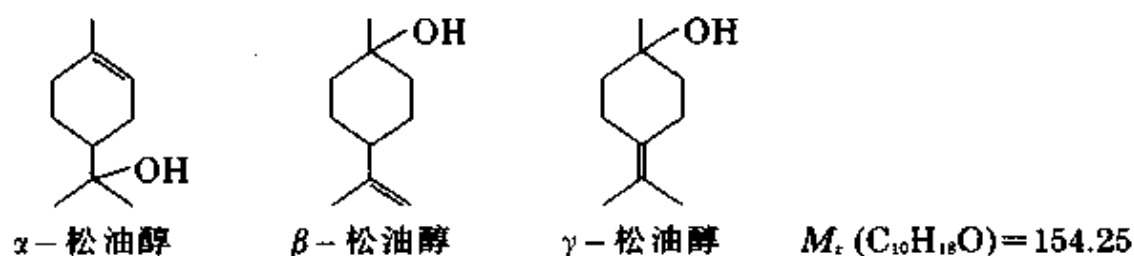
理化常数 无色液体。沸点220~222℃，相对密度1.017~1.020，折射率1.5310~1.5340，闪点100℃以上；溶于2倍体积50%乙醇，溶于丙二醇，与油类互溶，稍溶于水(2%)，水在β-苯乙醇中的溶度为9%；含醇量(按苯乙醇计)≥99%，不含氯。

香气 青甜的玫瑰花萼气息又有些蜜香，兼有玫瑰甜与茉莉的清香气息。香气柔和但留香不甚持久。

应用 苯乙醇是应用最广泛的香料之一，用于各种香精配方中。这主要是由于它的价格较廉和香气的广泛适应性，能与各类

香气很好地协调和合,是玫瑰香精的主香之一。在配方中用量为5%~20%或更多,可达40%,香皂香精中大量使用,可作玫瑰香基,注意有时会氧化成为苯乙醛。

十三、松油醇(Terpineol)



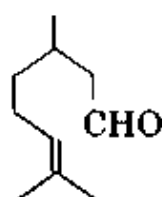
理化常数 本品常是三种异构体的混合物,一般以 α -松油醇含量较多。无色稠厚液体,馏程214~224℃的成分含量大于90%,相对密度0.930~0.936,折射率1.482~1.485,闪点90℃;溶于3倍体积60%乙醇或2倍体积70%乙醇中,溶于油质香料、丙二醇和石蜡油,微溶于水(0.5%)及甘油。

香气 具有青香似海桐花气息和紫丁香、铃兰的鲜幽香气。气势淡薄,不够留长。含有杂质的香气较差。

应用 以其较好的香气适应性和对空气及在许多加香介质中的稳定性,广用于各种用途的香精配方,同时用做增加新鲜气息剂。因其价廉,在许多皂用、日化制品和消毒剂香精中是主要组成。它与羟基香茅醛、芳樟醇和依兰油能很好协调和合,也可单独用于香皂作打底香。

第二节 草 香

香茅醛(Citronellal)



$M_r(C_{10}H_{18}O)=154.25$

又称香草醛。

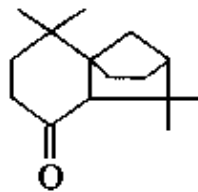
理化常数 无色至微黄色液体。沸点 $206\sim 207^{\circ}\text{C}$ ，相对密度 $0.848\sim 0.856$ ，折射率 $1.4460\sim 1.4560$ ，旋光 $-1^{\circ}\sim +11^{\circ}$ ，闪点 75°C ；溶于5倍体积70%乙醇，溶于油质香料，极微溶于水；酸值 < 3.0 ，含醛量(按 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 计) $\geq 85\%$ 。

香气 粗强青涩的草香，有柠檬、香茅、玫瑰样的香气，略带木香，给人不甚愉快之感。

应用 主要是用做合成香茅醇、羟基香茅醛等的原料。少量用于低档柠檬型、古龙型、铃兰型等香精。本品遇光或遇碱不甚稳定，一般用于驱蚊喷剂或蚊香的加香。

第三节 木 香

异长叶烷酮(Isolongifolanone)



$M_r(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}) = 220.36$

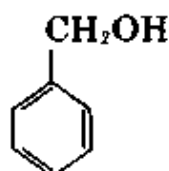
理化常数 无色或黄色液体。相对密度为 $0.997\sim 1.010$ ，折射率 $1.498\sim 1.503$ ，闪点 106°C ；溶于乙醇。

香气 有力、新鲜的木香香气，又有甚似天然广藿香样木香，香气较持久。

应用 宜在木香香型中使用，可给以木香，并能与其它木香香气香料和合协调。用于香水香精中可赋予头香。它还能在许多香型的复方中协调。宜用于男用木香型香精中，用量为 $1\%\sim 5\%$ 。

第四节 蜜 甜 香

一、苄醇(Benzyl Alcohol)



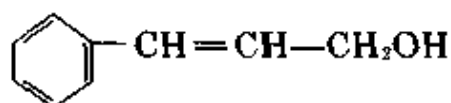
$$M_r(C_7H_8O) = 108.14$$

理化常数 无色液体。沸点 $204.5 \sim 206.5^\circ\text{C}$ ，相对密度 $1.042 \sim 1.046$ ，折射率 $1.5385 \sim 1.5406$ ，闪点 93.5°C ；溶于1.5倍体积50%乙醇，与油质香料能互溶，略溶于水(4%)，不应含卤素。

香气 具有极其微弱的蜜甜香气和令人愉快的果香，香气淡薄，几乎无香。往往会因日光曝晒而氧化，微带苯甲醛的苦杏仁气息。

应用 它可与乙酸苄酯和合用于茉莉、紫丁香、依兰、晚香玉等花香型中，兼有定香作用。因其香气淡薄，常作为溶解人造麝香(尤其是硝基麝香类)等香料的溶剂，100g苄醇可溶解二甲苯麝香8g，或酮麝香15g，或葵子麝香29g。

二、桂醇(Cinnamic Alcohol)



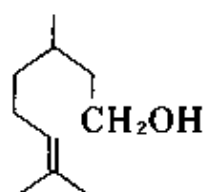
$$M_r(C_9H_{10}O) = 134.18$$

理化常数(指化学合成品) 为白色或不透明的晶体。熔化后是白色至浅黄色液体，凝固点 $>31^\circ\text{C}$ ，闪点 $>93.5^\circ\text{C}$ ；溶于4倍体积50%乙醇，溶于丙二醇、甘油和大部分油质香料，不溶于石蜡油，几乎不溶于水；总醇含量(按 $C_9H_{10}O$ 计) $\geq 98\%$ ；含醛量(按 C_9H_8O 计) $< 1.5\%$ ，不得含有卤代化合物。

香气 是膏甜的代表香气，可称桂甜，有桂皮气息，带有玫瑰、紫丁香花香气。香气温和且较持久。

应用 常用于玫瑰、茉莉、紫丁香、含羞花等配方，在玫瑰等中可增甜，在茉莉等中代苜醇。不论在化妆品或香皂香精中，凡欲增加温甜感者都宜用之，且较持久。广用于香皂香精中，又有中等定香效用。香精中用量不宜超过20%。

三、玫瑰醇(Rhodinol)



$$M_r(C_{10}H_{20}O) = 156.27$$

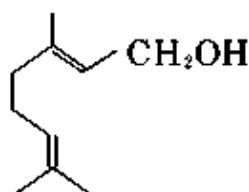
又称左旋乙位香茅(草)醇。

理化常数 无色至微黄色液体。沸点225~230℃，相对密度0.850~0.854，折射率1.451~1.456，旋光 -4° ~ -9° ，闪点 $>100^{\circ}\text{C}$ ；溶于5倍体积60%乙醇中，溶于油质香料和丙二醇，不溶于甘油，含醇量(按 $C_{10}H_{20}O$ 计) $\geq 97\%$ ；酸值 ≤ 1 ，含酯量(按 $C_{12}H_{22}O_2$ 计) $< 1.0\%$ 。

香气 有醇甜温和的红玫瑰香气，又称玫瑰甜，比其它玫瑰主体基体香料如香叶醇、香茅醇等都甜而强，也最接近于玫瑰花香，具有较强的天然感。

应用 是配制玫瑰香精的必用香料，一般等级的玫瑰香精常用含有玫瑰醇较多的除萜香叶油或香叶油代替玫瑰油，以降低香精成本。它也适用于铃兰、紫丁香、晚香玉、桂花、茉莉、香叶等香型中，广泛用于香皂或头蜡等香精中。它常与苯乙醇、香叶醇、香茅醇同用于玫瑰型中。

四、香叶醇(Geraniol)



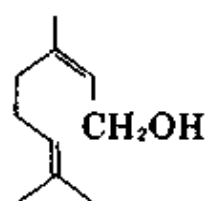
$$M_r(C_{10}H_{18}O) = 154.25$$

理化常数 无色或淡黄色油状液体, 日久泛浅黄色。沸点 230°C , 相对密度 $0.870 \sim 0.885$, 折射率 (90% 香叶醇) $1.4430 \sim 1.4600$, 旋光 $-3^{\circ} \sim +3^{\circ}$, 闪点 $> 100^{\circ}\text{C}$; 溶于2倍体积 70% 乙醇, 溶于丙二醇, 与油类和大多数香料能互溶, 微溶于水, 含醇量 (按 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 计) $\geq 88\%$; 含酯量 (按 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 计) $< 1\%$, 含醛量 (按香茅醛 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 计) $< 1\%$ 。

香气 淡甜的玫瑰花香气息, 底调微干, 香气平和, 留香一般。香叶醇和橙花醇是立体异构体, 香叶醇为反式异构体, 香气相对偏甜; 橙花醇为顺式异构体, 香气偏青。

应用 常与香茅醇、苯乙醇同用, 是各类玫瑰香精和配制香叶油的基本香料, 也广泛应用于晚香玉、桂花、依兰、茉莉等各种花香香精中, 以增加甜花香, 并能很好地与许多香型协调和合, 可作为芳樟醇、松油醇类的香气协调和合剂。

五、橙花醇(Nerol)



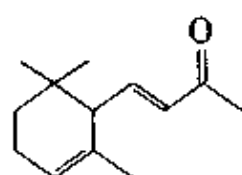
$$M_r (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}) = 154.25$$

理化常数 无色油状液体, 沸点 $225 \sim 227^{\circ}\text{C}$, 相对密度 $0.875 \sim 0.880$, 折射率 $1.473 \sim 1.478$, 闪点 92°C ; 溶于9倍体积 50% 乙醇, 与油质香料可互溶, 微溶于水; 含醇量 (按 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 计) $\geq 95\%$ 。

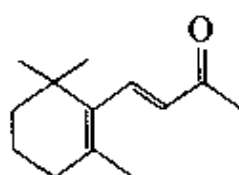
香气 青甜新鲜的橙花、玫瑰气息, 微带柠檬样果香。香气较平和, 留香一般。

应用 是配制橙花、玫瑰、玉兰香精的主香料, 也是茉莉、紫丁香、铃兰、紫罗兰、晚香玉以及柑橘古龙型中常用的香料, 其用途较为广泛。

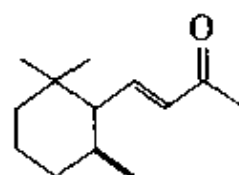
六、紫罗兰酮(Ionone)



α -紫罗兰酮



β -紫罗兰酮



γ -紫罗兰酮

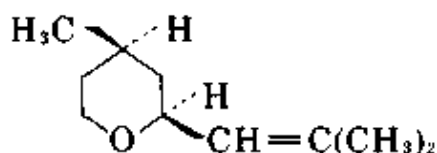
$$M_r(C_{13}H_{20}O) = 192.30$$

理化常数 α -紫罗兰酮为无色至浅黄色液体。沸点 237°C , 127°C (1600Pa), 相对密度 $0.927\sim 0.933$, 折射率 $1.497\sim 1.502$, 闪点 $>100^{\circ}\text{C}$; 溶于3倍体积70%乙醇, 溶于油类, 极微溶于水(0.5%)和丙醇; 含酮量(按 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ 计) $\geq 98\%$, 其中 α -紫罗兰酮含量 $\geq 80\%$ 。

香气 有甜的花香兼木香, 并带膏香和果香。 α -紫罗兰酮有似紫罗兰花和鸢尾的甜香; β -紫罗兰酮较柔和并有更显著的果香和木香香气; γ -紫罗兰酮罕见。香气均醇厚且留长。

应用 是配制紫罗兰花(用量 $\leq 60\%$)、桂花、玫瑰、晚香玉、铃兰、素心兰、木香型等香精的常用香料, 在香精中能起到修饰、和合、增甜、增花香、圆熟等作用。 α 位者广用于各种高档香水、香粉香精; β 位者常用于唇膏香精。市场上供应的称为“百度紫罗兰酮”的产品, 是含 α 位与 β 位两种异构体者, 含酮量一般在90%以上, 多用于皂用香精。

七、玫瑰醚(Rose Oxide)



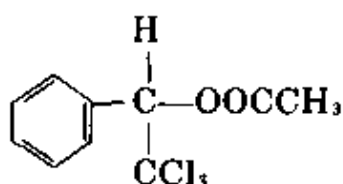
$$M_r(C_{10}H_{16}O) = 154.25$$

理化常数 无色至淡黄色液体。相对密度 $0.871\sim 0.877$, 沸点 182°C , 70°C (1600Pa), 折射率 $1.4540\sim 1.4590$; 溶于9倍体积60%乙醇及油类, 极微溶于水, 闪点 68°C 。

香气 扩散力很强的青甜、花香,但不留长。

应用 多用于配制香叶及玫瑰型中,因其在皂中稳定,多用于香皂香精的配制,其售价仅比香叶油贵3~4倍,但用0.1%即有提调作用。玫瑰香型中可用0.3%~1%或更多一些;配制香叶油中可用1%~3%。

八、结晶玫瑰(国内商品名)



$$M_r (C_{10}H_9Cl_3O_2) = 267.55$$

国外商品名为Rosacetol Rosone。

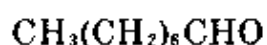
理化常数 白色或无色结晶。沸点280~282℃,熔点86~88℃,闪点>100℃;1g溶于25ml 95%乙醇,几乎溶于所有油质香料,微溶于石蜡油和丙二醇,不溶于甘油和水;含酯量(按C₁₀H₉Cl₃O₂计)≥97.5%。

香气 玫瑰样的甜香带些青苦气,有些粉香、膏香气息。香调不太高,在溶液中气势比在香精中更易显出,香气较持久。

应用 可作为定香剂,广用于多种香精配方,特别适用于玫瑰、香叶型香精,更适宜于香皂和香粉香精中。5%的结晶玫瑰与95%的苯乙醇调配在一起的香气较单纯,是苯乙醇的香气,持久而又美好。通常用量在2%~4%。

第五节 脂蜡香(包括醛香)

一、正辛醛(*n*-Octanal)



$$M_r (C_8H_{16}O) = 128.22$$

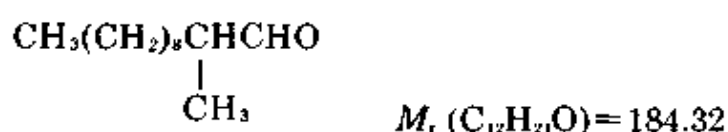
理化常数 无色液体。沸点170℃,熔点54℃,相对密度0.818~0.830,折射率1.417~1.425,闪点54℃;溶于2倍体积70%乙醇,溶于丙二醇及油类,微溶于水,不溶于甘油;酸值<10.0,含醛

量(按 $C_8H_{16}O$ 计) $\geq 92\%$ 。

香气 青辛尖锐而有力的脂蜡香,带果香茉莉气息,极度稀释后有甜橙样香气,略带脂肪蜜香气,留香力差。被空气氧化后会产生酸气。

应用 主要微量用做玫瑰头香组成之一,也用于香柠檬和柑橘古龙型,偶尔用于茉莉型。通常用量为微量,有时可用到3%。可用桂醛、苯乙二甲缩醛作其和合剂或定香剂。

二、甲基壬基乙醛(Methylnonyl Acetaldehyde)



简称MNA。

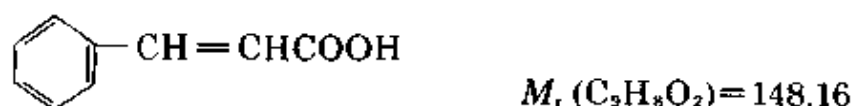
理化常数 无色至微黄色液体。沸点 232°C ,相对密度 $0.822\sim 0.830$,折射率 $1.431\sim 1.436$,闪点 66°C ;溶于4倍体积80%乙醇,溶于油类与丙二醇,几乎不溶于水,不溶于甘油;酸值 ≤ 5 ,含醛量(按 $C_{12}H_{24}O$ 计) $\geq 97\%$ 。

香气 特殊的脂蜡香,稍带龙涎香、橡苔和除萘甜橙油气息,有晚香玉样的底香。香气强烈而扩散力好,留香也较长。

应用 较适用于“醛香”香韵的头香中。它扩散力强,可少量用于晚香玉、茉莉、香水型、醛香型及幻想型香精中,有提调和圆和香气之效能,可赋予新鲜花香。

第六节 膏 香

桂酸(Cinnamic Acid)



理化常数 无色结晶。沸点 300°C ,凝固点 $>133^\circ\text{C}$,灼烧后残渣量 $<0.05\%$;溶于3倍体积95%乙醇和油类,微溶于水(0.04%);含

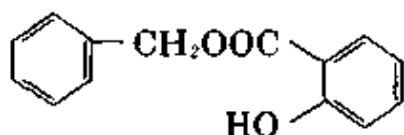
酸量(按 $C_9H_8O_2$ 计) $\geq 99\%$ 。

香气 有些似苏合香的膏香而带甜蜜香气, 气势淡弱但留长。

应用 常作为膏香或定香剂使用, 特别适宜在东方香型中。

第七节 琥珀香

水杨酸苄酯(Benzyl Salicylate)



$M_r(C_{11}H_{12}O_3) = 228.25$

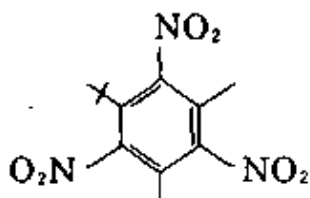
理化常数 无色至微红色油状液体, 室温低时呈不透明晶块。24~26℃ 熔化, 沸点300℃, 凝固点 $> 23.5^\circ\text{C}$, 相对密度1.176~1.180, 折射率1.579~1.580, 闪点 $> 100^\circ\text{C}$; 溶于4倍体积95%或9倍体积90%乙醇中, 溶于油类, 微溶于丙二醇, 几乎不溶于水, 不溶于甘油; 酸值 < 1.0 , 含酯量(按 $C_{11}H_{12}O_3$ 计) $\geq 98\%$ 。

香气 微弱甜辛, 香气中伴有龙涎-琥珀香, 麝香气息, 略带花香、膏香与木香。香气很弱但持久性好。

应用 因其香气微弱, 常兼作为花香型和非花香型香精的稀释剂、和合剂与定香剂。适用于依兰、茉莉、铃兰、紫丁香、晚香玉、百花型等香精。对硝基麝香有较好的溶解性。

第八节 动物香

一、二甲苯麝香(Musk Xylol)



$M_r(C_{12}H_{15}N_3O_6) = 297.27$

系统名称为2,4,6-三硝基-1,3-二甲基-5-叔丁基苯。

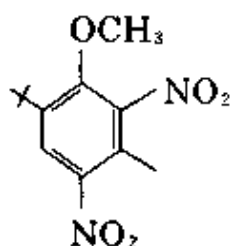
理化常数 浅黄色粉状或针状结晶。熔点112.5~114.5℃; 溶

于乙醇0.9%。溶于苯甲酸苄酯25%，溶于苄醇9%，溶于大部分油质香料，极微溶于萜烯、其它烃类、丙二醇和甘油，不溶于水。

香气 干甜的麝香样动物香气，但其动物香气与酮麝香和葵子麝香相比，则显得较为粗糙，缺乏活力，隐约有些“干草”样气息。气势虽弱但较为留长。

应用 它价格低廉，广用于低档日用化学品和廉价化妆品及香皂、香波、香粉香精中，作为定香剂和修饰剂。玫瑰香型用之甚佳，可赋甜香，但较另两种硝基麝香气势弱且少动物香。常与香豆素、柑橘油等同用。香皂香精中用量为3%~6%。应用时要注意它会导致变色，特别在遇有胺类的香料，如吡啶等，能产生红色。储藏时应装在木质桶中密闭封存。

二、葵子麝香(Musk Ambrette)



$M_r(C_{12}H_{16}N_2O_5) = 268.27$

系统名称为2,6-二硝基-3-甲氧基-4-叔丁基甲苯。

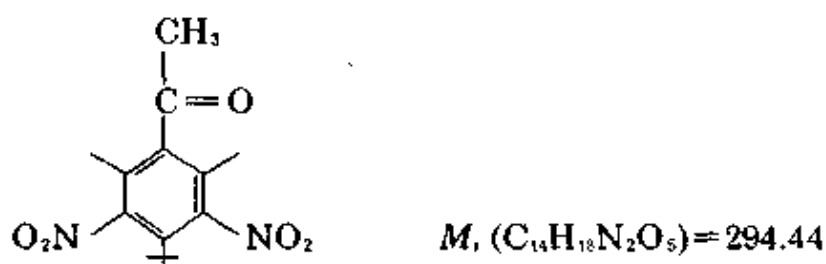
理化常数 浅黄色结晶。熔点84~86℃；几乎不溶于水，萜烯或石蜡油，略溶于95%乙醇(3.3%)，溶于苯甲酸苄酯50%，溶于苄醇29%，不溶于甘油和丙二醇。

香气 重甜的动物香兼有龙涎香、麝香气息，香气较酮麝香减甜而粗飘，隐约带有花香及茴青香韵，是三种常用硝基麝香中香气最强的一个，香气相当留长。

应用 在香精中它常与其它硝基麝香、洋茉莉醛、香豆素同用，可获得柔甜粉香，与紫罗兰酮类、芳樟醇、羟基香茅醛、桂醇等能很好地协调和合。它又是很好的定香剂，在甜和重香型香精中可作主要组成，在有色香粉和香皂香精中，能圆和其它香气。使用时应注意它会导致变色。使其变色的因素和保存的方法与二甲苯

麝香相同。

三、酮麝香(Musk Ketone)



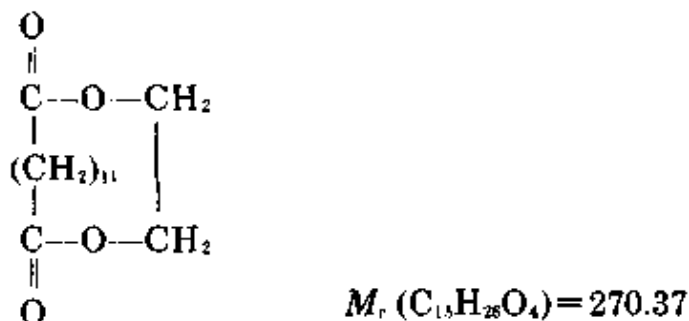
系统名称为3,5-二硝基-2,6-二甲基-4-叔丁基苯乙酮。

理化常数 浅黄色粉状或片状结晶。熔点134.5~136.5℃;几乎不溶于水和甘油,微溶于95%乙醇(1.8%),溶于苯甲酸苄酯25%,溶于苯醇13%,溶于油质香料中,不溶于萘烯、石蜡油或丙二醇;闪点>100℃,含量≥99%(气液色谱法)。

香气 甜而似天然麝香样动物香,比葵子麝香少花香。较前两种硝基麝香甜、柔和且最接近天然麝香香气,但不如巨环类麝香香气细致透发。

应用 作为一种很好的定香剂,广泛用于需要麝香香气的配方,特别是在甜型、东方香型和重香型香精中。与紫罗兰酮类、桂醇、水杨酸苄酯等同用时可产生粉香。用量一般为1%~5%,也有用至10%者。使用时应注意它会导致变色。使其变色的因素和保存的方法与二甲苯麝香相同。

四、麝香T(Musk T)



国内商品名为昆仑麝香。

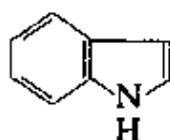
理化常数 无色或微黄色稠厚液体,冷冻后会固化。约-5℃

熔化,凝固点 $0\sim 7^{\circ}\text{C}$,沸点 332°C ,相对密度 $1.040\sim 1.047$,折射率 $1.469\sim 1.473$,闪点 $>93.5^{\circ}\text{C}$;溶于95%乙醇、油类及丙二醇,不溶于甘油和水,酸值 <1.0 ,含酯量(按 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 计) $\geq 97\%$ 。

香气 甜的麝香气,稍有油样气息,香气持久。(质量差者带有油脂酸败气。)

应用 主要作为定香剂使用,但它有增强花香和甜香的效果,因此适用于许多香型中。它与十一内酯和合得较好。一般用量约 $0.5\%\sim 3\%$,低于 1% 就见效用。

五、吲哚(Indole)



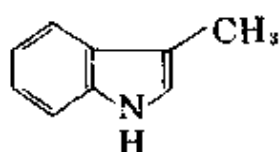
$M_r(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})=117.15$

理化常数 磷片状白色结晶(遇日光久后泛黄红色)。沸点 254°C (分解),凝固点 $>51^{\circ}\text{C}$;溶于2倍体积70%乙醇,溶于丙二醇及油类,几乎不溶于石蜡油、甘油和水;含量(按 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ 计) $\geq 99\%$ 。

香气 在高浓度时,气息令人厌恶,是咸鲜有力而粗氲的动物香气,扩散力强而持久,稀释后(浓度低于 0.1%)或适量用于香精配方后,则能产生愉快的茉莉花样鲜香。

应用 可广泛使用其鲜香于茉莉、紫丁香、水仙、依兰等花香型中。在茉莉香基中用量可达百分之几,但在铃兰、紫丁香香精中,用量通常仅 $0.1\%\sim 0.4\%$ 。在调香配方的实际应用中,习惯先用适宜的溶剂,将其稀释至 $5\%\sim 10\%$ 后使用。由于它在铁质或醛类存在下,都会发生变色,遇光和空气变红色,所以对白色加香产品应予以注意,一般必须进行应用实验才能使用。

六、3-甲基吲哚(Skatole)



$M_r(\text{C}_9\text{H}_9\text{N})=131.18$

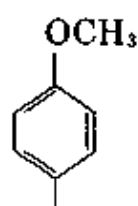
理化常数 白色结晶, 放置后呈红棕色, 沸点 $265\sim 266^{\circ}\text{C}$, 熔点 $93\sim 96^{\circ}\text{C}$; 溶于3倍体积93%乙醇, 溶于油质香料, 极微溶于水。

香气 带咸臭而强的吡啶样动物香。气势有力, 扩散力强, 留香持久。浓度高时的气息令人作呕, 仅在极度稀释情况下, 会发出灵猫香样动物香。

应用 有很好的定香价值, 常作定香剂使用, 但只能用痕量才能在花香型香精中比拟大灵猫香, 给人以一种过熟的花香。在香精中日久会与其它醛类香料作用, 产生不愉快的气息。变色情况和使用要求与吡啶相同。

第九节 辛 香

一、反式大茴香脑(Anethole)

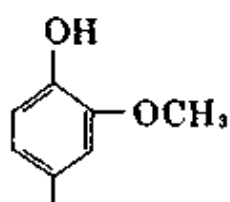


理化常数 无色或微黄色液体(室温 23°C 以上时), 遇冷会凝固成白色结晶。凝固点 $> 20^{\circ}\text{C}$, 沸点 $231\sim 237^{\circ}\text{C}$, 相对密度 $0.983\sim 0.988$, 折射率 $1.557\sim 1.561$, 旋光 $-0.15^{\circ}\sim +0.15^{\circ}$, 闪点 $> 100^{\circ}\text{C}$; 溶于2倍体积90%乙醇中, 与油类互溶, 微溶于水, 在丙二醇和甘油中的溶解度极差。

香气 青而泛甜的茴辛香气, 带些甘草气息。香气强而浓, 且持久。

应用 在茴香香型中, 大茴香脑可大量使用, 特别是广用于香皂及其它家用工业品加香。在铃兰、卡南加等花香型中可少量用之, 以协调香气; 在素心兰、檀香中也可用之。

二、丁香酚(Eugenol)

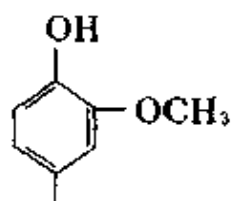


理化常数 无色至淡黄色微稠厚液体。日久或露于空气，日光下会更稠厚和变深色。馏程95%应在250~255℃，相对密度1.064~1.068，折射率1.540~1.542，闪点>104℃；溶于2倍体积60%乙醇，溶于丙二醇，与油类互溶，极微溶于水；丁香酚含量≥95%(容积法)。

香气 带干甜的花香和辛香。似丁香油香气，但少些胡椒样和木质样气息，较之单纯、平和，气势较强，透发有力，尚持久。与异丁香酚为同路香气，但较之粗飘。

应用 可作为修饰剂和定香剂，广用于许多花香香精。用于玫瑰有增甜和掩盖青草气效用。也可用于辛香、木香和东方型中。它易与碱、金属(铁质)起作用，引起变色，故使用时应予以注意。

三、异丁香酚(Iso-eugenol)



理化常数 极纯品应是白色结晶，24~25℃时熔化，通常是淡黄色微稠厚液体。商品中通常是反式体和顺式体的混合物，比例是反式体占82%~88%。凝固点>12℃，相对密度1.081~1.085，折射率1.573~1.578，闪点>100℃；溶于同体积70%乙醇中，溶于丙二醇及油质香料，不溶于水和甘油，溶于矿物油中时呈

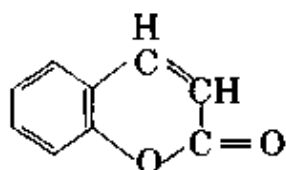
浑浊;含酚量(容积法) $\geq 99.5\%$ 。

香气 柔和甜青的辛香,有丁香花样香气,又有些似龙涎香、麝香、豆香与膏香气息。气势虽平和,但仍有力而持久。较丁香酚香气少些辛香,而较雅淡,但不及丁香酚那样透发。

应用 异丁香酚和丁香酚为同路香气,故应用范围基本相同。它有圆和与定香作用;用于紫丁香型可赋予粉香。在依兰、玫瑰等型中也可用之。与麝香、灵猫香同用于东方型效果甚佳。使用时应注意它不够稳定,易与碱和金属(铁质)发生化学反应,易被氧化,易聚合,形成稠厚液体,也会导致变色。

第十节 豆香(包括粉香)

一、香豆素(Coumarin)



$M_r(C_9H_6O_2) = 146.15$

又称柯麦林、邻羟基桂酸内酯。

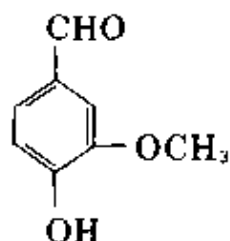
理化常数 白色结晶。沸点 $290\sim 291^\circ\text{C}$, $161\sim 162^\circ\text{C}$ (1600Pa), 熔点 $\geq 69^\circ\text{C}$;溶于15倍体积95%乙醇,溶于大多数油质香料,微溶于水(0.3%)。

香气 青甜似黑香豆的豆香,带干的药草香、茴辛香,稀释后似干的稻草、坚果和烟叶气息。与香兰素同为豆香,但两者香气大不相同;香兰素香气较甜而透发,有些奶香气息,而香豆素带些苜青气息,香气虽较沉闷,但很持久。

应用 它与香兰素一样,是获得花粉香的老品种,能与香兰素及洋茉莉醛协调和合得好。常用于膏霜及香皂香精中,在素心兰、紫罗兰、薰衣草、葵花等花香型中,为必用品。有定香作用,也用做掩盖碘仿、酚类及喹啉等气息的香料。在碱性介质中不稳定,

在酸性介质中尚稳定。

二、香兰素(Vanillin)



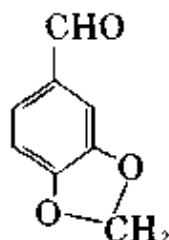
$$M_r (C_8H_8O_3) = 152.15$$

理化常数 白色或奶白色细针状结晶。熔点81~83℃;1g香兰素溶于3ml 70%或2ml 95%乙醇,1g本品溶于100ml水或20ml甘油,溶于丙二醇和油类;干燥失重<0.5%,含醛量(按C₈H₈O₃计)≥97%至<103%(分光光度法)。

香气 甜青带粉气的豆香,有香荚兰豆香气,微辛但较干。香气浓郁,留香相当长久。有乙酰基异丁香酚在内者质次香差。

应用 香兰素是获取粉香、豆香的好香料,常作粉底香用。广用于几乎所有香型,如紫罗兰、葵花、东方香型中以增甜香。它能和洋茉莉醛、香豆素、麝香等合用,兼作定香剂、修饰剂与和合剂。在配方中用量宜慎,过多而调配不当时,会过甜或突出于残香中。因易导致变色,特别是和邻氨基苯甲酸酯类、吲哚、喹啉等同用,或遇痕量铁质,常会产生严重变色缺陷,故白色加香产品中不宜使用。

三、洋茉莉醛(Heliotropin)



$$M_r (C_8H_8O_3) = 150.14$$

又称胡椒醛(Piperonal), 3,4-亚甲二氧基苯甲醛。

理化常数 白色或淡黄色结晶。沸点261~263℃,凝固

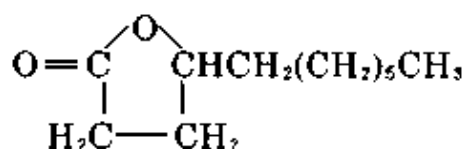
点 $>35^{\circ}\text{C}$;溶于4倍体积95%乙醇,溶于油质香料,略溶于丙二醇,不溶于甘油和水。

香气 青甜的豆香兼茴青香气,微辛,有似葵花樱桃的香气,香气较淡薄而留长。如有微量黄樟素或异黄樟素存在,会影响其花香,且不可食用。

应用 用途较广,不论高低档香精均适用,可用1%~10%或更多些。少量在余香中可泛出,多量在头香中便能显出。以其豆香宜用入葵花、紫罗兰型中。以其茴青用入金合欢、桂花、紫丁香、铃兰型中甚好。有定香性能,作为粉底香效果很好。但容易导致变色,对某些胺类化合物如吲哚等十分敏感,可由此而产生粉红色,故不宜用于白色加香产品。

第十一节 果 香

一、 γ -十一内酯(γ -Undecalactone)



$$M_r(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2)=184.28$$

商品名为桃醛、十四醛。

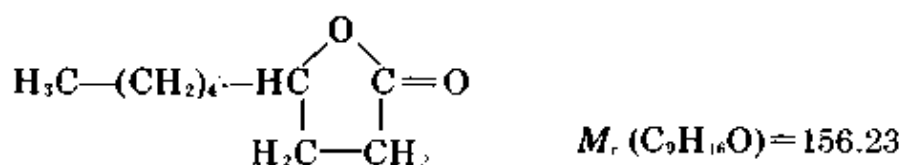
理化常数 无色至浅黄色略粘稠的液体。相对密度0.942~0.945,折射率1.450~1.454,闪点 $>100^{\circ}\text{C}$;溶于5倍体积60%乙醇,溶于油类及丙二醇,不溶于水和甘油;酸值 <5.0 ,含内酯量(按 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 计) $\geq 98\%$,碱中溶度100%。

香气 浓甜似桃子果香,微带鸢尾桂花样香,香气飘逸而持久。浓度较高时香气不太愉快,稀释后有明显的桃子香气。质量差的产品常伴有明显的油脂气,不适合调香用。

应用 本品最宜用于桂花、紫丁香、茉莉等香型中,在晚香玉、白玫瑰等香型中也适用,可使香气透发出清新的花香和果香。它在晚香玉及某些紫丁香香精基中能与 γ -壬内酯的香气很好

地协调和合。也可用于素心兰型中。它在香精中的用量变化较大，效果不一。一般用量在0.1%~1%，但在中国桂花型中用量可达3%~4%。

二、 γ -壬内酯(γ -Nonalatoe)



商品名为椰子醛，十八醛。

理化常数 无色至微黄色油状液体。沸点243℃，相对密度0.958~0.966，折射率1.446~1.450，闪点>100℃；溶于5倍体积50%乙醇或2倍体积60%乙醇，溶于油类和丙二醇，几乎不溶于水和甘油；酸值<2.0，含内酯量(按C₉H₁₆O₂计)≥98%。

香气 青甜而浓的椰子样果香，又有几分似晚香玉样花香，更有些木香。香气透发而持久。极度稀释时有奶油、椰子、桃、杏样果香和花香。香气持久性较好。质量差的产品往往带有偏重的油脂气息。

应用 它应用范围较广，从高档到一般等级的香精中均常用之。精美的甜果香是调配晚香玉花香的主要香气，并常用于茉莉、铃兰、白玫瑰等香精中，也适用于东方香型、现代幻想型，且有良好的定香作用。在酸性介质中稳定，在碱性介质中不稳定。它对香气的掩盖力较强，因此在用量上必须加以注意。

第十二节 酒 香

庚酸乙酯(Ethyl Heptoate)



又称人造康酿克油、水芹醚。

理化常数 国内产品为无色油状液体。沸点198℃，相对密度

0.867~0.872. 折射率1.411~1.415. 闪点57℃;溶于3倍体积70%乙醇, 溶于油类, 微溶于丙二醇, 不溶于甘油和水;酸值 ≤ 1.0 , 含酯量(按 $C_9H_{18}O_2$ 计) $\geq 98\%$ 。

香气 强的带果香的酒香, 有些似白兰地和浆果样气息, 底调有些油脂气, 有一定的扩散力, 但香气不够持久。

应用 可作为头香香料用于柑橘型、古龙型中, 可以赋予舒服、自然和圆熟感觉, 也可作为酿香香料用于玫瑰香型中。

思 考 题

(1) 什么是合成香料?

(2) 合成香料的香气属于叶心农分类法的哪一类? 分为多少种香韵? 按环渡关系写出各种香韵的名称。

(3) 熟练写出本章介绍的42种合成香料名称(商品名称、别名)、化学结构及所属香韵。

(4) 易导致变色的合成香料主要有哪几个? 引起变色的因素是什么?

(5) 在本章介绍的合成香料中, 用做定香剂的品种主要有哪些? 可作为硝基麝香溶剂的物质有哪几种?

第六章 合成香料的制取

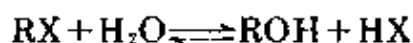
前面已介绍了一些常用合成香料的性质和用途,本章重点介绍合成香料的基本原理和制取方法。

第一节 醇类香料

一、概 述

一般醇类香料的分子中只有一个羟基,如果羟基增多,则水溶性增大且香气消失。醇类化合物在芳香油中含量极少,但在调配香精时又是不可缺少的原料。目前在调香中所使用的许多醇类化合物,大部分是采用化学合成法制备的,有些醇类香料并不存在于自然界,纯属化学合成品,并广泛用于各种香精的生产。醇类香料可以用卤代烃水解和醛、酮、羧酸酯、环氧化合物还原等方法制备。

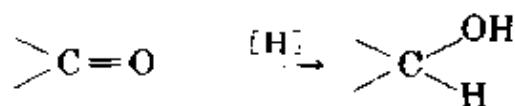
1. 卤代烃水解



由于该反应可逆,因此通常采用碱性化合物破坏平衡状态,促使反应向右进行。在氢氧化钠等强碱作用下,易使仲卤代烃和叔卤代烃发生消除反应而生成烯烃,有的卤代烃原料还易和醇类产物发生缩合。为了防止这些副反应发生,可采用碳酸钠等弱碱存在下的水解。

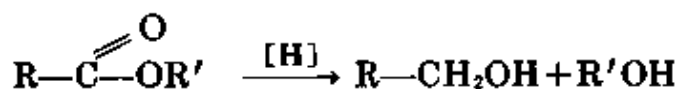
2. 醛、酮、羧酸酯等还原

(1) 醛、酮还原

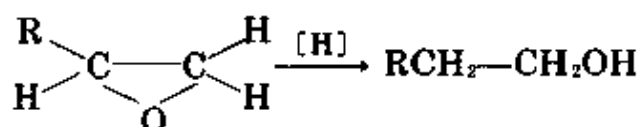


醛类经还原反应得伯醇, 酮类经还原反应得仲醇。

(2) 羧酸酯还原

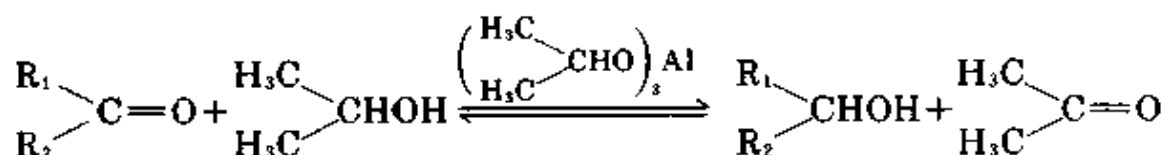


(3) 环氧化合物还原



还原的方法介绍以下两种:

① 用醇铝催化还原醛、酮成为醇是一种选择性还原方法, 该方法能把醛、酮的羰基还原成羟基, 而不影响醛、酮分子中的碳碳双键和叁键、卤原子、硝基等基团。



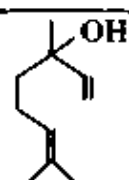
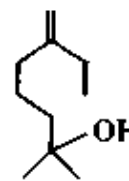
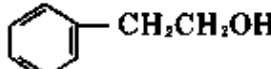
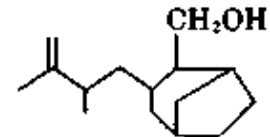
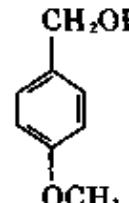
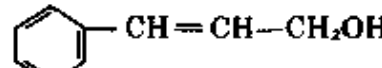
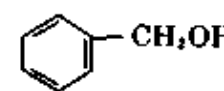
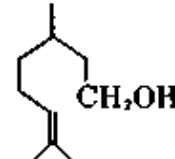
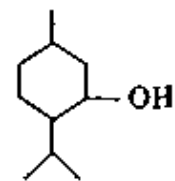
该方法称为米文-庞道夫-维兰(Meerwein-Ponndorf-Verley)反应, 此反应的逆反应是屋本诺尔(Oppenauer)氧化反应。

② 以雷尼(Raney)镍、次铬酸铜为催化剂, 对羧酸酯类和环氧化合物进行加氢还原制备醇类化合物。

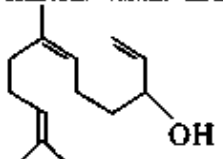
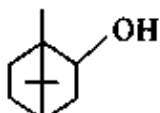
醇类香料由于其相对分子质量、化学结构或立体构型的不同, 其香气也各有千秋。脂肪族醇类的香气, 随着碳原子数的变化而变化, 其规律是随着物质的相对分子质量的增大, 气味从弱到强, 然后又从强到弱。如C₁~C₅醇带有酒香气息, 增至C₆~C₇时则变成水果-青滋气味, 再增加到C₈~C₁₂时, 就变成果香带油脂气味, C₁₂~C₂₀时香味基本消失而以油脂气味为主, 至C₂₀以上, 油脂味也逐渐减弱。萜醇类香料中, 开链的如芳樟醇、香叶醇等单萜烯醇和倍半萜醇如橙花叔醇等是以花香为主, 而单环及脂环倍半萜醇则以木香香气为主。萜醇类香料大多属花香、青果和蜜香香气。

芳香族醇类的香气大都以花香、皮香之类为主(见表6-1)。

表 6-1 某些醇的香气

名 称	结 构	香 气
芳樟醇		玫瑰木、铃兰香气
二氢月桂烯醇		柑橘果香和花香
β -苯乙醇		玫瑰花萼气息
岩兰草醇		岩兰草香
大茴香醇		山楂花、紫丁香花的茴香香气
桂 醇		风信子花香带桂皮气息
苯 醇		淡弱的蜜甜香
香茅醇		玫瑰花香
正癸醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	玫瑰样脂蜡香气
薄荷脑		清凉的薄荷香

续表

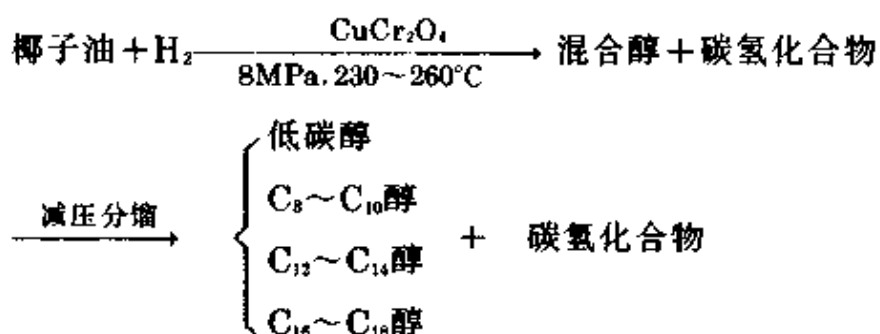
名称	结构	香气
橙花叔醇		橙花香气
龙脑		清凉的迷迭香, 松针油样气息

二、代表性醇类香料的制取

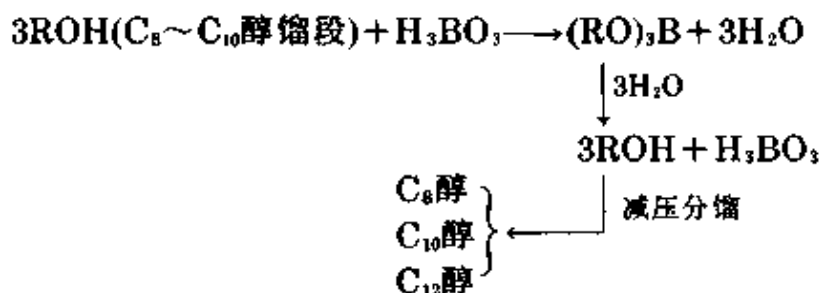
1. 饱和脂肪醇的制取

饱和脂肪醇类中, 直接用于香精调配的品种有正辛醇、正壬醇、正癸醇和十二醇。

(1) 反应原理



取 $\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$ 醇馏段用于香料工业, 其它馏段用于其它工业。但 $\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$ 醇馏段中夹杂有 C_{12} 醇和少量 C_6 醇及碳氢化合物, 必须用硼酸结酯法除去碳氢化合物, 才能达到进一步分馏提纯的目的。



ROH为 C_6 醇、 C_{10} 醇、 C_{12} 醇的混合物

(2) 原料及投料量(质量份,下同)

硼酸(含量为98%) 0.113

混合醇(含量为85%) 1

(3) 操作步骤(以C₈~C₁₂醇馏段为起始原料)

① 硼酸酯化

将C₈~C₁₂醇和硼酸按上述投料比投入反应器中,用油浴加热至140°C左右,在此温度下逐步减压,用约2.5h把压力降至4~5.3kPa时,酯化反应生成的水分被蒸出,当蒸出水分的质量与硼酸的投料质量相近时,再将油浴温度升至190°C左右,压力降至667Pa,促使酯化反应完全。在此条件下将碳氢化合物及没有反应的醇蒸出,直至无液体馏出,再维持10min则停止加热,解除减压。当内温降至140°C时出料,移至水解工序。

② 水解

将得到的硼酸酯倾入水解锅内,搅拌同时逐渐加入热水,操作时应注意防止冲料造成事故。加入的水量应与酯化反应时硼酸的投料量相同。水解完成后用抽滤或甩滤的方法,将硼酸固体分离回收,经含量分析后的硼酸可继续投料使用。往滤出的油状液体中加入2倍体积的热水充分搅拌水解,然后静置分层,分出的油层为粗制的辛醇、癸醇和十二醇的混合物。

③ 减压分馏

把油层投入减压分馏锅内进行减压分馏,收集的馏分可分为以下几段:

水分

辛醇 沸点82.8°C(1 000Pa) 折射率 n_D^{20} 1.4280~1.4310

辛醇和癸醇混合物 集中后可进行复分馏

癸醇 沸点99.2°C(667Pa) 折射率 n_D^{20} 1.4350~1.4390

癸醇和十二醇混合物 集中后可进行复分馏

十二醇 沸点150°C(2 000Pa) 折射率 n_D^{20} 1.442~1.447

残留液

(4) 工艺流程图(见图6-1)

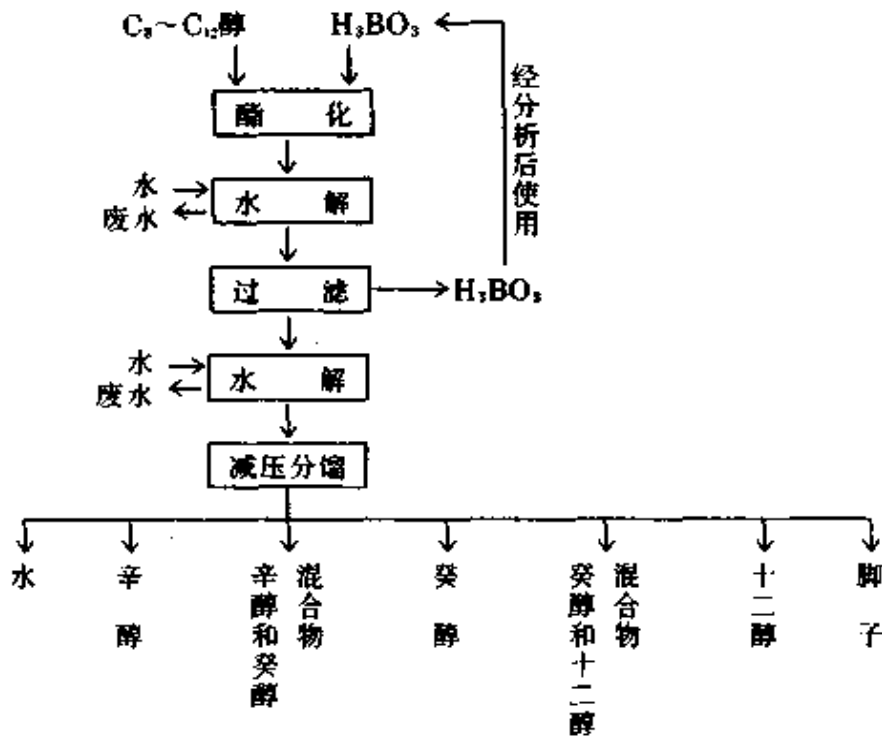
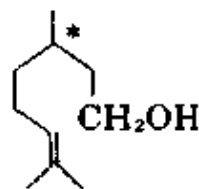
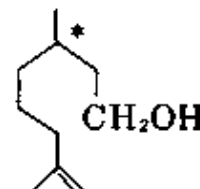


图 6-1 饱和脂肪醇生产工艺流程图

2. 香茅醇的制取



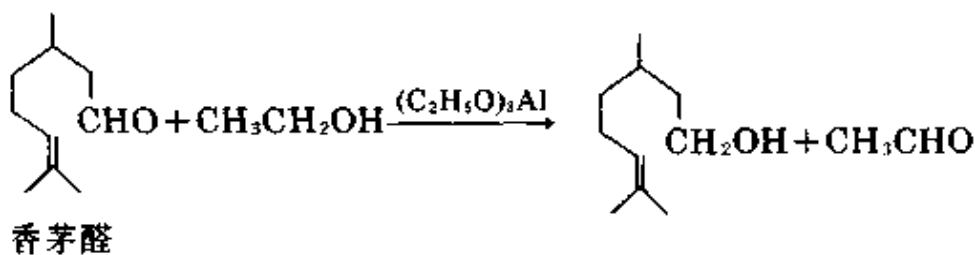
β -香茅醇



α -香茅醇

香茅醇分子结构式中的“*”表明它具有一个不对称碳原子，因而具有旋光性。在香茅醇的异构体之间，香气也有差异，其中以 β -左旋香茅醇(又称玫瑰醇)香气最好。

(1) 反应原理



(2) 原料及投料量

① 乙醇铝的制备(质量份)

铝屑	27	氯化汞	0.1~0.25
无水乙醇	276	碘	几粒

② 香茅醇的制备(质量份)

香茅醛	2.5	无水乙醇	6.5
乙醇铝	0.75		

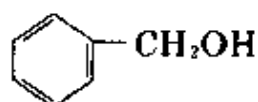
(3) 操作步骤

① 乙醇铝的制备 将铝屑、无水乙醇、氯化汞和碘按比例投入干燥圆底烧瓶中,上装回流冷凝管,在水浴中加热。几分钟后发生剧烈反应。停止加热,等反应完毕后,再加热回流至反应物呈灰色粉末。用油浴加热蒸去乙醇,改用直接火焰,在水泵减压下快速蒸馏,得乙醇铝。

② 香茅醇的制备 将干燥的香茅醛、无水乙醇、乙醇铝投入反应器内,维持反应温度在50~80°C,反应约需6h。在反应过程中,乙醇被氧化成乙醛并随时蒸出反应体系,促使反应向右进行。判断反应是否已达终点,可以用2,4-二硝基苯肼的乙醇溶液测定某时刻反应馏出液中是否有乙醛存在,若测定剂加入后无黄色混浊出现,说明已无乙醛馏出,反应结束。再升高温度至110°C将过量的乙醇蒸出,回收65%。停止加热后冷却。加入稀硫酸分解催化剂。静置1h分层,放出水层,油层经洗涤至中性,进行减压分馏,收集116~119°C(2 700Pa)的馏分。

(4) 工艺流程图(见图6-2)

3. 苄醇(苯甲醇)



(1) 反应原理

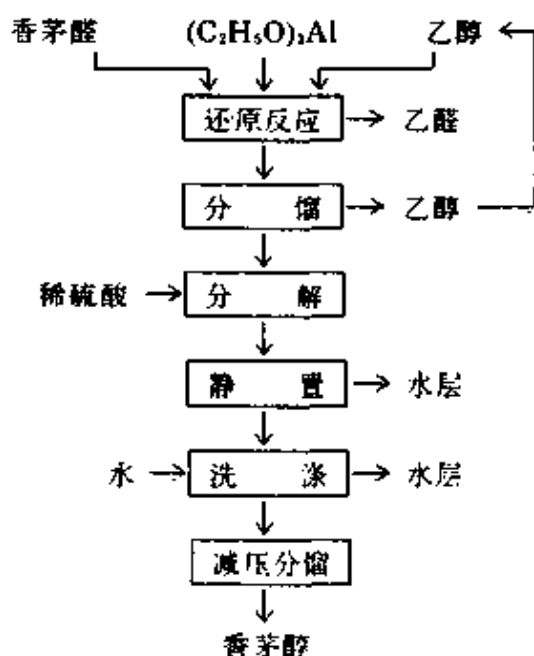
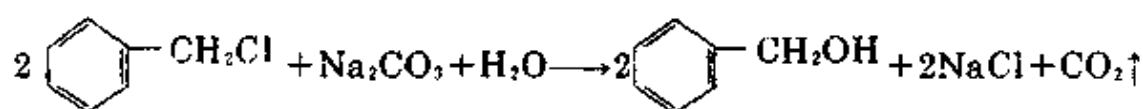


图 6-2 香茅醇生产工艺流程图

(2) 原料及投料量(质量份)

氯化苳(含量>95%)	1	水	3.45
纯碱(工业规格)	0.55		

(3) 操作步骤

① 水解 先将纯碱溶于水，投入铁制的反应器内，再投入氯化苳，安装好搅拌和回流装置，在搅拌下通过夹套加热至 100°C ，回流15h后反应完毕。氯化苳水解是否完全，可通过取样分析碱液浓度确定。水解结束后静置分层，下层为碱溶液，上层为粗苳醇。将分出的苳醇用水洗至中性，分去水层以备分馏精制。

② 减压分馏 由于反应中的副产物有苯甲醛、二苳醚及水和少量未水解的氯化苳，因此应在效果较好的分馏塔中进行减压分馏。整个过程一般分为四段：

前馏段(头子): 有苯甲醛、水及少量氯化苄

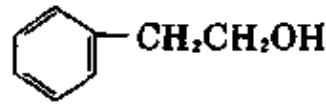
中间段: 有苯甲醛及苯甲醇

主馏段(成品段): 苄醇

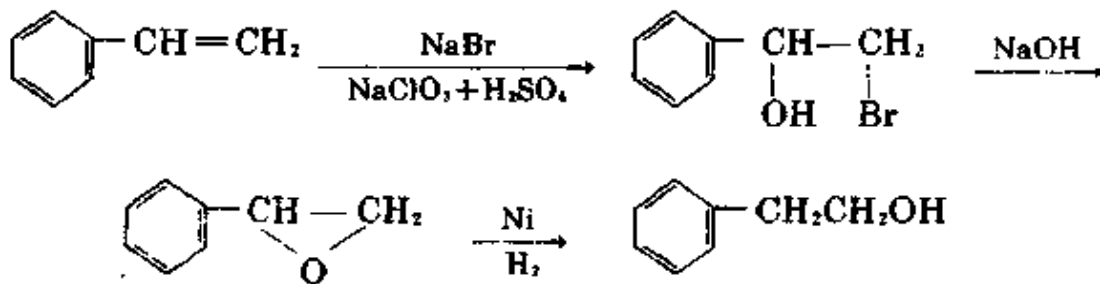
后段(脚子): 二苄醚, 沸程为295~298°C(0.1MPa)

在收集成品段时可以氯化苄已蒸完为起点, 具体检测方法是取某时刻馏出液2ml, 加入60ml蒸馏水中, 如果溶液澄清, 则可以开始收集成品段。

4. β -苄乙醇



(1) 反应原理



(2) 原料及投料量

① 卤醇化反应(质量份)

苯乙烯	1	氯化钠	0.408
水	3.65	水	0.81
溴化钠	1.95	40%硫酸	2.57
水	2.16		

② 氢化反应(质量份)

环氧苯乙烷	1	湿雷尼镍	0.012
纯酒精	5.6	30%氢氧化钠	0.0036

(3) 操作步骤

① 卤醇化反应 先将苯乙烯和水投入耐酸反应器中, 搅拌同时加热升温至85~90°C, 滴加溴化钠水溶液和氯酸钠硫酸溶

液,速度控制在2h滴加完,再加热回流4h,至油层相对密度达到 d^{20}_4 1.430以上反应到达终点。静置分层后下层油液为粗溴代苯乙醇,含量应大于86%,酸液层放掉。

② 环氧化反应 按粗溴代苯乙醇皂化值计算的20% NaOH投料量,将二者再加入反应锅内,控温在35~45°C搅拌反应1h。下层油液相对密度下降至 d^{20}_4 1.078以下时,反应到达终点。静置分出溴化钠溶液回用。水洗油层至pH=8,得到粗环氧苯乙烷,再投入玻璃分馏塔中进行减压分馏,收集72~77°C(1 300Pa)时的馏出液,其相对密度为 d^{20}_4 1.050~1.055,折射率为 n^{20}_D 1.535。为了防止分馏过程中发生的分解或聚合副反应,分馏温度不可太高。

③ 氢化反应 在检查氢化装置确实正常后,将料吸入氢化反应器内,二次开通氢气并用真空将余气排出,然后关闭排气阀。开冷却水和振荡器并通入氢气,将反应温度控制在40°C左右,直到氢气压力不再下降,表示反应到达终点。如果氢气压力持续下降,加氢量已超过按环氧苯乙烷投料量的计算值,应停止反应并检查反应装置是否有漏气现象。

反应结束后,可用余压将反应物压出,其中滤出的雷尼镍回收,滤液用酸中和后再用水洗涤,得到粗 β -苯乙醇。

④ 精制 在常压下用一般瓷圈填料塔进行粗蒸回收乙醇,头子中主要有乙苯等低沸物,蒸出的苯乙醇中含有少量苯乙酮等杂质,对香气有不良影响,还应进行精分馏。

精分馏是在常压下,用不锈钢压延环为填料的高效分馏塔进行的,要严格控制5:1的回流比。在头子中,苯乙醇将苯乙酮等杂质带出,直至将1ml馏出液加入50ml蒸馏水中,嗅辨无苯乙酮气息时,开始收集成品馏分。

⑤ 注意事项 苯乙烯、环氧苯乙烷有刺激性,硫酸、烧碱有强腐蚀性,生产中一定要注意保护皮肤和眼睛。

氯酸钠和溴化钠不能混合,否则会放出有毒气体 Br_2 ,氯酸钠切不可和浓硫酸接触,防止引起燃烧和爆炸。

雷尼镍一定要保存在水中,决不能疏忽,一旦保存不当,使之暴露在空气中,会发生自燃,引起火灾。

(4) 工艺流程图(见图6-3)

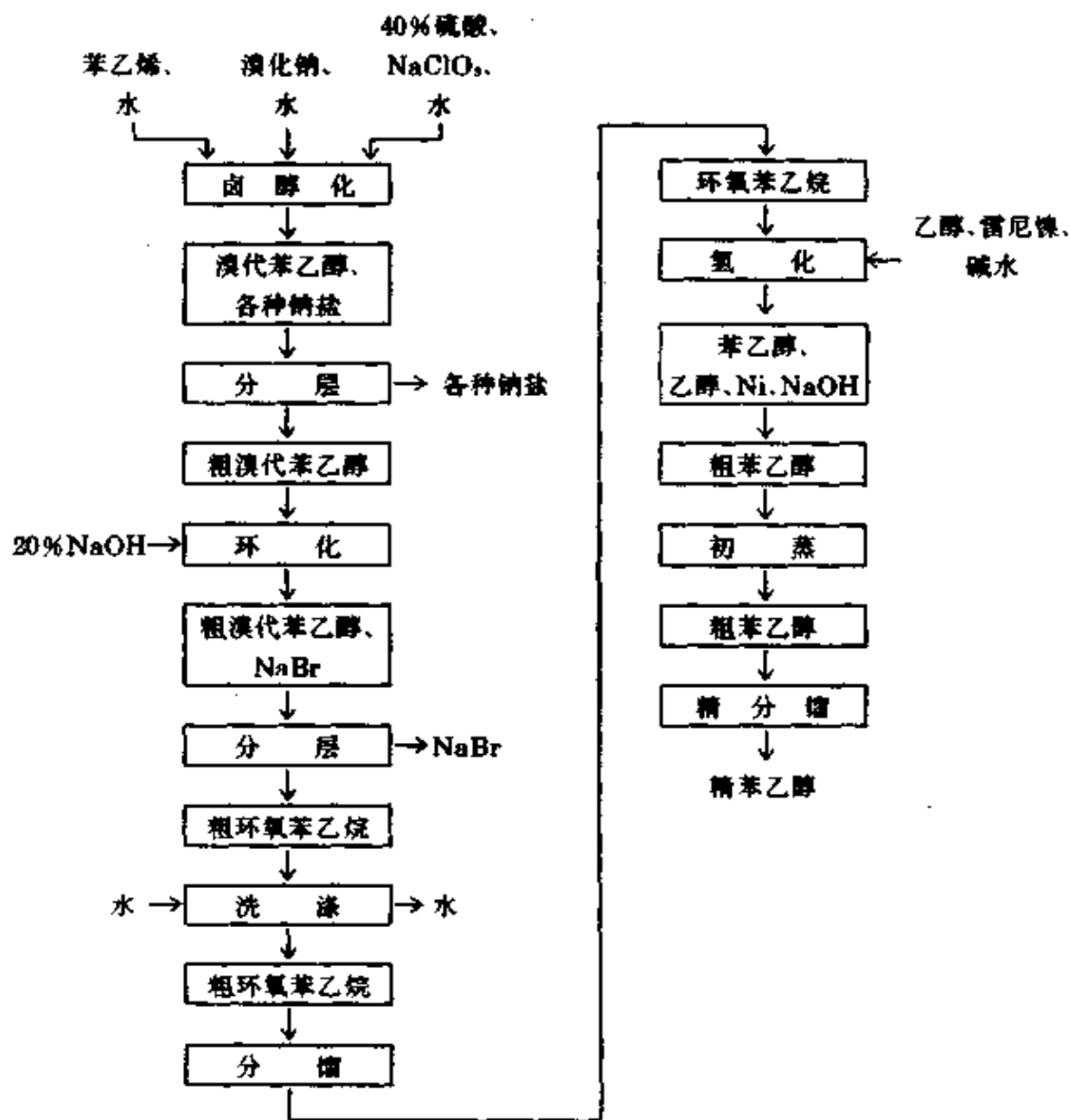
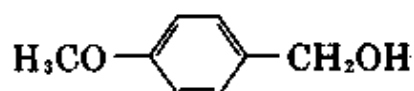
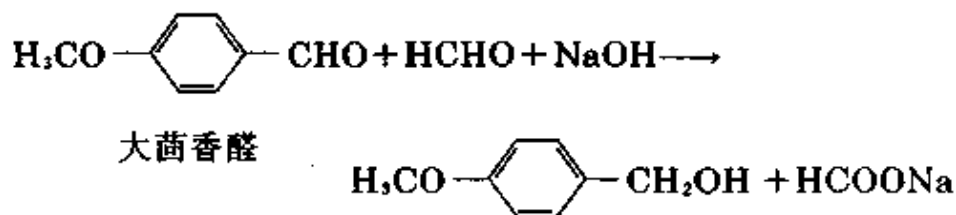


图 6-3 β -苯乙醇生产工艺流程图

5. 大茴香醇



(1) 反应原理(交叉歧化法)

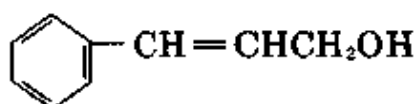


(2) 原料及投料量

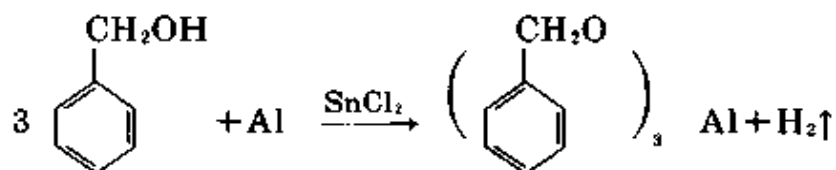
大茴香醛	165kg	甲 醛	198kg
乙 醇	280kg	氢氧化钠	50kg

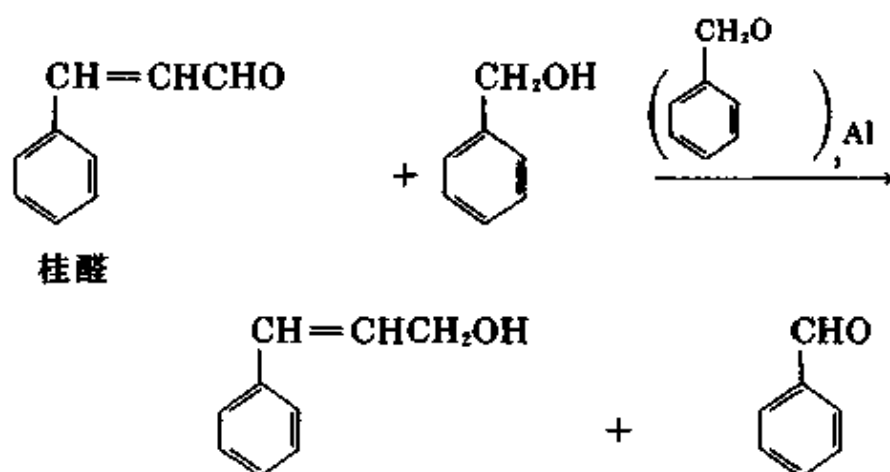
(3) 操作步骤 将原料投入反应锅内,加热至40°C,慢慢加入氢氧化钠,溶解温度不超过70°C,加完后继续搅拌3h.反应结束后停止搅拌,将物料抽入蒸汽蒸馏锅内,用蒸汽加热蒸馏回收乙醇.之后分出上层的油层,待冷却后加入255kg苯萃取油状物,将苯萃取液用醋酸中和至微酸性再用小苏打(NaHCO₃)中和至微碱性,最后用清水洗涤至中性为止.蒸馏回收苯得粗油,再经减压分馏收集130~132°C(1.300Pa)的馏分,所得成品约116kg.

6. 桂醇



(1) 反应原理





(2) 原料及投料量

① 苄醇铝的制备(质量份)

铝片	1	氯化亚锡	0.04
无水苄醇	100		

② 桂醇的生产(质量份)

桂醛	32.3	苄醇铝	1
苄醇	62.1	纯碱	0.12

(3) 操作步骤

① 苄醇铝的制备 先将无水苄醇投入反应器，加热至100°C，再将一半新切削的铝片和氯化亚锡投入，继续加热至有大量氢气产生时停止加热。如内温仍自动升高(有时可高达160°C以上)并伴有白色气雾产生，应立即改用冷水冷却，使温度回落，反应平静后，将余下的另一半铝片投入，用同样方法操作，直至无气泡产生为止，此时铝片应消失。反应结束后，将温度降至100°C以下，在密闭的容器中放出20%的反应液留存，待制备桂醇时补加用，其余的反应液转入制备桂醇的反应锅内。应该注意的是，此反应放出的氢气必须随时导入大气中，车间内严禁火种，否则会发生爆炸事故。

② 桂醇的生产 在已投入苄醇铝溶液的搪瓷反应器内继续投入桂醛，增投苄醇和2/3的纯碱，苄醇也可分两或三批加入。关

闭装在反应器上的分馏塔底部横管截门,开启分馏塔侧管截门,开始减压并通过反应器外的加热夹套升温。大约在残压为1300Pa,内温约105°C时,即有液体从分馏塔中蒸出,其中主要是苯甲醛(蒸气温度大于60°C)。当内温升至120°C时,停止加热并补加预留的20% 苄醇铝溶液和余下的1/3纯碱,然后改用高真空泵减压并升温,继续收集馏出液。当内温升至140°C以上且馏出速度变小,这时开启分馏塔底部横管截门,关闭分馏塔侧管截门,进行直接蒸馏操作,直至无液体蒸出为止,反应结束后停止加热并升压,趁热放出脚子。

由于化学反应与分馏同时进行,故随反应温度变化馏出液成分也在变化。为了简化复分馏次数,在反应和分馏过程中,需按馏出液的不同组成分段收集。反应结束后可将相同组分的几种中间段馏出液集中起来,分别在高效真空分馏塔内进行复分馏,如此可得到苯甲醛、苄醇和精品桂醇。

(4) 讨论

① 该方法选用苄醇铝为催化剂的原因有三,其一是制备醇铝时需用无水醇,苄醇比较容易脱水;其二是该反应为可逆反应,在反应中作为还原剂的苄醇被氧化成苯甲醛,由于其沸点较低,容易随时蒸出,有利于还原反应进行;其三是得到的苯甲醛是制备桂醛的原料。

② 用氯化亚锡作为制备醇铝的引发剂比使用升汞作引发剂具有无毒,减少污染和引发反应比较缓和,有利于大批量生产的优点。

③ 反应中加入的纯碱是为了中和桂醛中及副反应产生的酸性物质,保护醇铝的催化活性。

④ 反应中投入过量苄醇的作用有四,其一是用做反应溶剂;其二是作为反应物;其三是降低反应温度,避免桂醇等物质在高温下被氧化或发生聚合;其四是将生成的苯甲醛充分带出反应体系。

⑤ 反应中升温 and 分馏的速度是根据不同情况而改变的。在

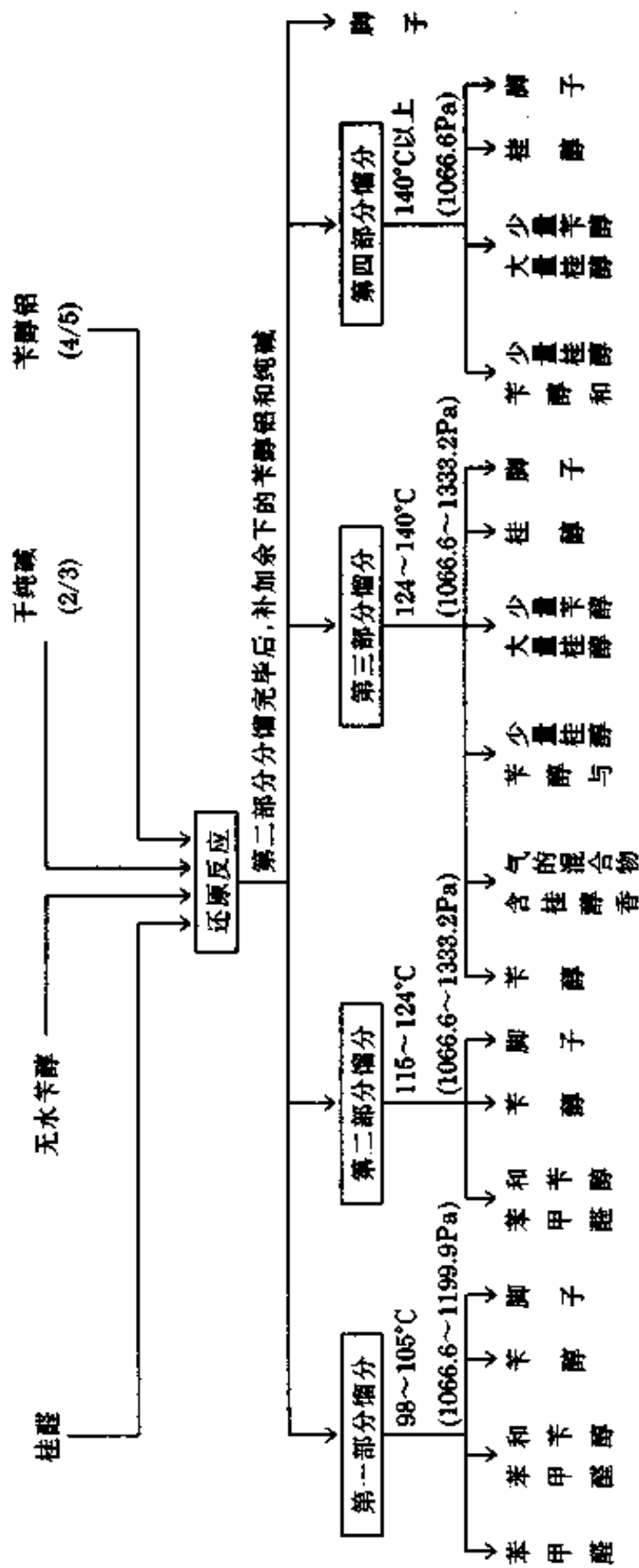
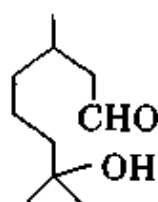


图 6-4 桂醇生产工艺流程图

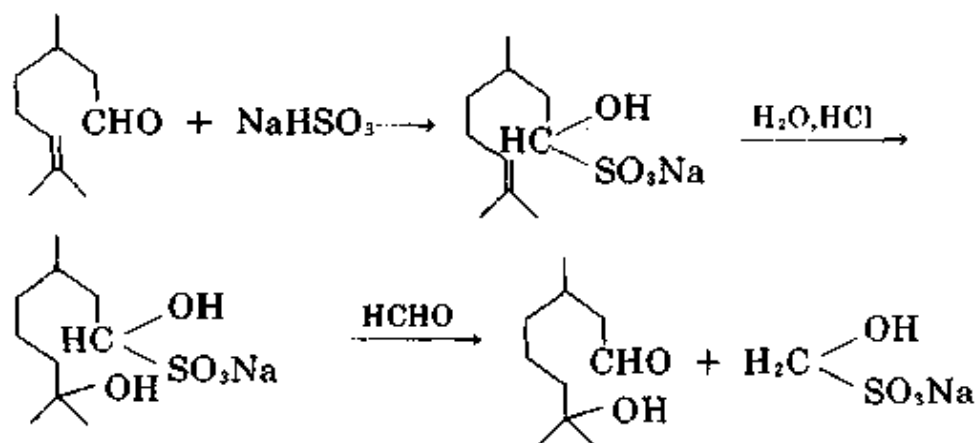
反应开始时,因桂醛量还很大,为了避免其在高温下发生聚合或氧化,故温度上升不宜过快。为了使反应充分,可以开启分凝水,加大回流比。在反应后期,馏出液中苯甲醛含量逐渐减少,则要关闭分凝水,提高反应温度,加大分馏速度,用苯醇把残余的苯甲醛充分带出,提高桂醇的质量。

(5) 工艺流程图(见图6-4)

7. 羟基香茅醛



(1) 反应原理 羟基香茅醛是在香茅醛C₆、C₇之间的双键上加水而制得的。由于香茅醛遇酸易发生环化,故在酸性催化水化反应之前,必须将醛基先保护起来,待水化反应完成后,再在碱性溶液中复原醛基。



(2) 原料及投料量

① 保护醛基

85% 香茅醛	25kg	95% 乙醇	7kg
亚硫酸氢钠	22kg		

② 水化

浓盐酸	150kg
-----	-------

③ 中和、萃取和脱色

碳酸钠 60kg

④ 置代、萃取

甲醛 6kg

(3) 操作步骤

① 保护醛基 取亚硫酸氢钠,加100kg冰水,配成密度为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$ 的亚硫酸氢钠水溶液,控制温度在 8°C 以下,加入95%的乙醇(分两批加入),搅拌均匀后再加入85%的香茅醛,混合物在搅拌下很快结成钠盐,外观变稠厚似雪花膏状。由于反应放热,在结钠的过程中可升高至 30°C 。

② 水化 加成产物用冰水冷却至 8°C 以下,在搅拌下加入浓盐酸,使水化,随着双键被水化,反应物在水中的溶解度逐渐增加。由于反应放热,温度升高应控制在 $1.5^\circ\text{C}/\text{h}$,最高温度不超过 14°C 。香茅醛的亚硫酸氢钠加成物的白色结晶,水化成溶于水的羟基香茅醛的亚硫酸氢钠加成物的过程,在4h内结束。反应物由乳白色液体糊状物变成澄清微黄色透明液体,表明反应到达终点。

③ 中和、萃取和脱色 反应结束后,停止搅拌,将浮于液面的油状物撇去,在搅拌下分批加入固体碳酸钠(此时有大量二氧化碳气体放出)中和过量的酸,至取样滴入麝香草酚指示剂呈微黄色为止,停止搅拌,再除去浮于液面的油状物。

将中和后的反应液体用苯分三次萃取,以除去不能加成的物质。经萃取后的水溶液,加入活性炭于室温搅拌以脱色、脱臭,再经抽滤后得无色透明液体。

④ 置代、萃取 在脱色后的水溶液中加入甲醛及苯,同时加入少量纯碱,调节 $\text{pH}=8$,此时即生成甲醛的亚硫酸氢钠加成物,析出的羟基香茅醛则溶于苯中。

⑤ 精制 上述所得粗油,用碳酸钠洗涤(加少许氯化钠)至无甲醛气味。然后蒸馏回收苯,剩余物在减压下快速分馏,收集 $100\sim 120^\circ\text{C}(530\text{Pa})$ 的馏分。

(4) 工艺流程图(见图6-5)

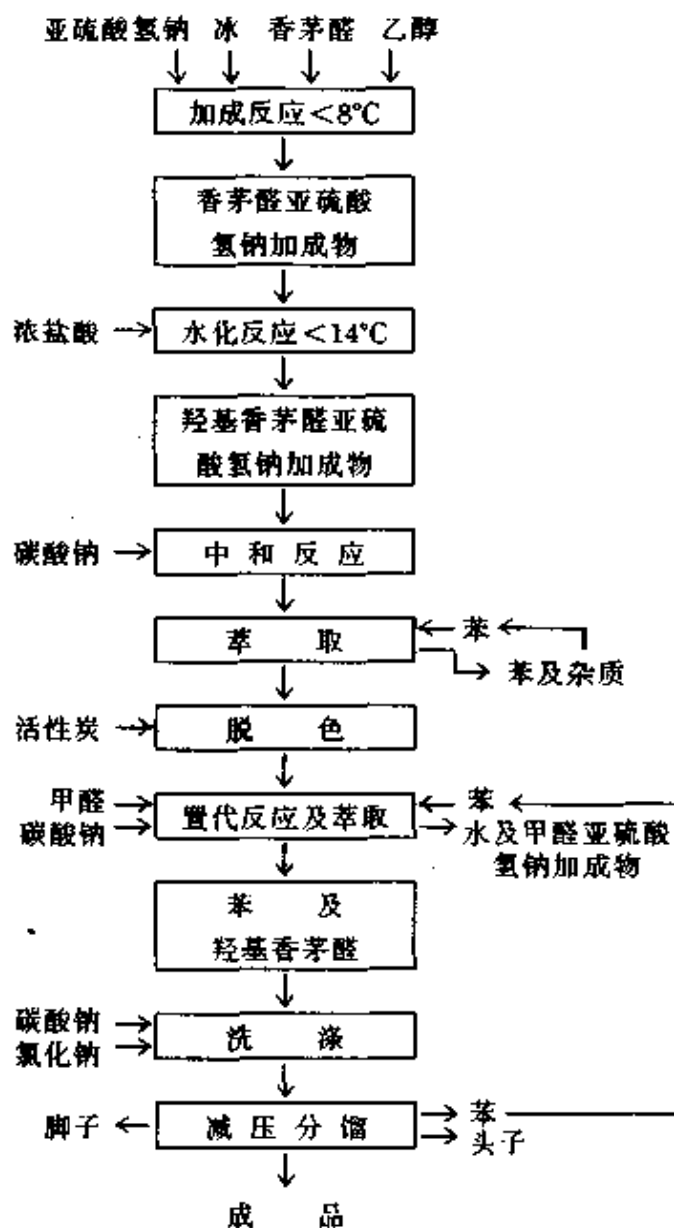


图 6-5 羟基香茅醛生产工艺流程图

第二节 醛类香料

一、概 述

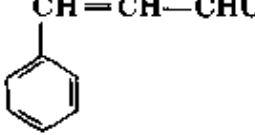
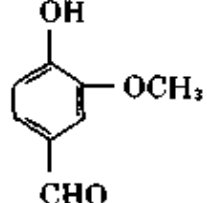
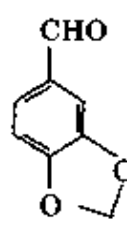
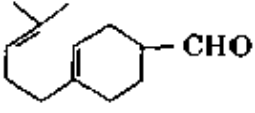
醛类香料物质广泛存在于多种天然精油中,是重要的香料物质。因此,在香料工业中,由于合成醛类香料应用广泛而受到香料

工作者的普遍重视。醛香型香精在日用香精中是一种很流行的香型，在食用香精中的头香和新鲜感往往是醛类化合物在起作用。某些醛类化合物的香气见表6-2。

表 6-2 某些醛类的香气

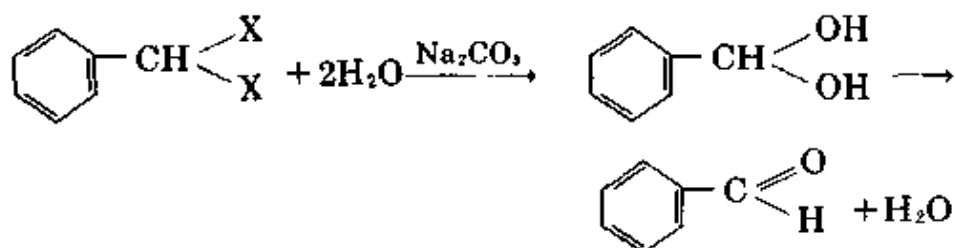
名 称	结 构 式	香 气
α -戊基桂醛	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{CHO} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	茉莉香气
大茴香醛	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	山楂花香气
铃兰醛	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	铃兰香气
苯甲醛	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	甜的杏仁香气
香茅醛	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	柑橘香气
正壬醛	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$	玫瑰、柑橘香带油脂气
甲基壬基乙醛	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	琥珀香气
苯丙醛	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	风信子、香脂型香气

续表

名称	结构式	香气
桂醛	$\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 	肉桂香气
香兰素		香荚兰豆香气
洋茉莉醛		葵花型香气
柑青醛		柑橘、橙的青皮果香

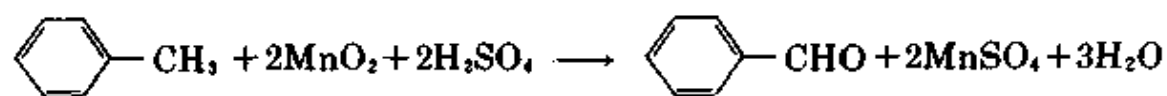
醛类化合物的合成方法很多,下面介绍与香料生产有关的几种。

1. 同碳二卤代物水解

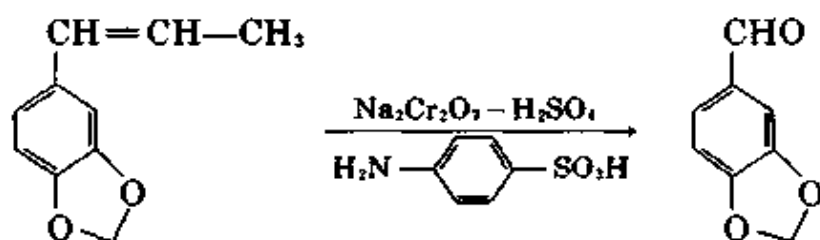


2. 氧化法

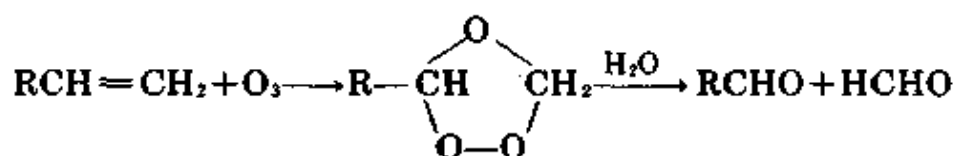
(1) 二氧化锰氧化



(2) 重铬酸钠(或钾)和硫酸氧化

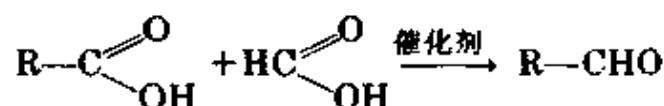


(3) 臭氧氧化



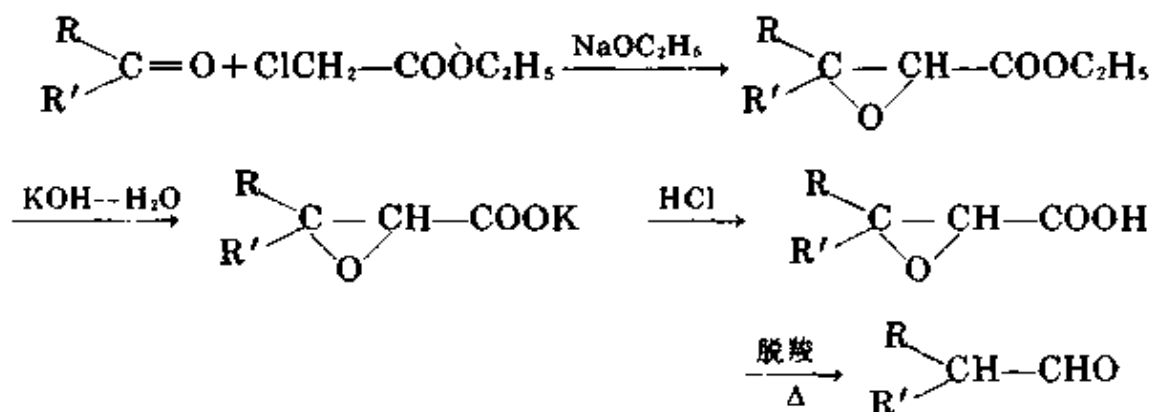
3. 人名反应

(1) 萨巴蒂埃(Sabatier)反应

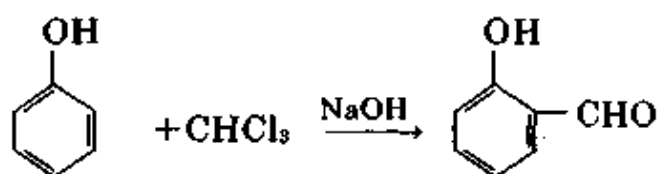


该反应是用羧酸与甲酸在催化剂存在下, 在310~330°C进行气相还原反应而得到醛类物质。

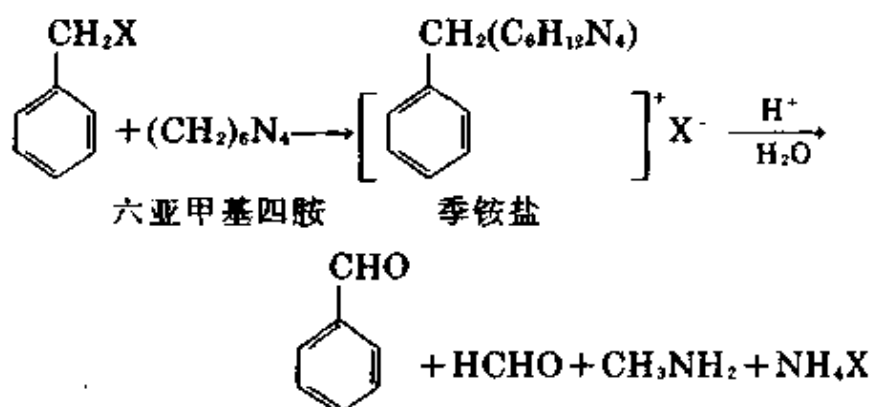
(2) 达成斯(Darzens)反应



(3) 莱默尔-梯曼(Reimer-Tiemann)反应

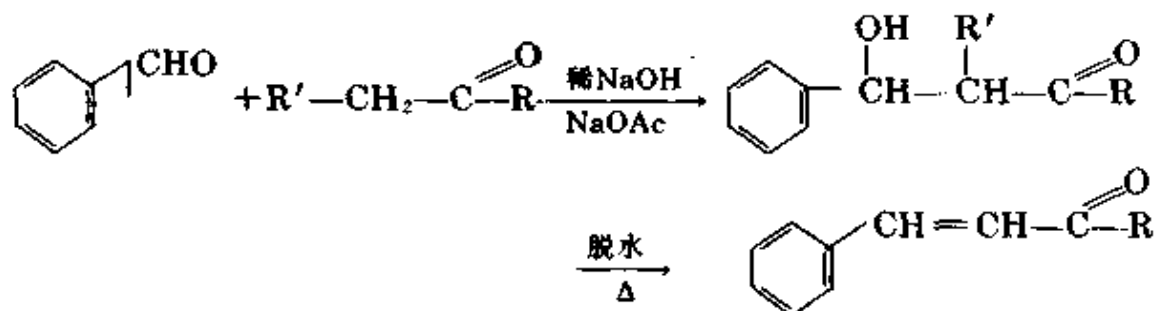


(4) 沙米莱特(Sommelet)反应



该反应适用于芳香环和杂环的卤代甲基化合物与六亚甲基四胺(乌洛托品)反应生成季铵盐,然后在醋酸水溶液中,将季铵盐进行水解得到相应的醛。

(5) 克莱森-施密特(Claisen-Schmidt)反应



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

该反应适用于芳香醛与脂肪醛或芳烷混合酮,在碱性溶液中反应,制得 α, β -不饱和醛或酮类化合物。

二、代表性醛类的制取

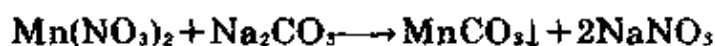
1. 壬醛

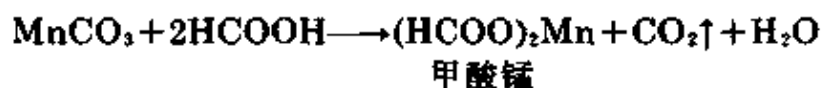


(1) 反应原理

壬醛是用壬酸经萨巴蒂埃反应制取的。

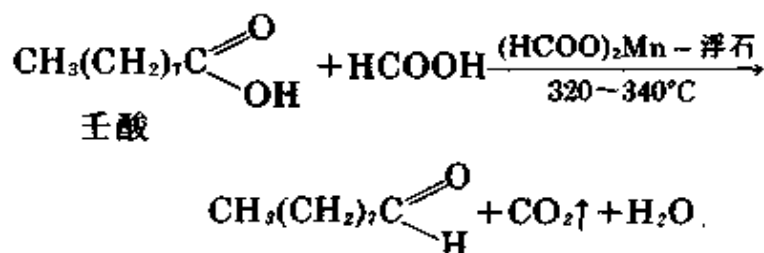
① 催化剂的制备





以上反应所制取的甲酸锰是壬醛制备反应的催化剂, 甲酸锰又称为蚁酸锰。

② 壬醛的制备



(2) 原料及投料量

① 催化剂的制备(碳酸锰制备阶段)

50%硝酸锰	900g	碳酸钠(结晶)	9.6g
蒸馏水	50g	蒸馏水	300g

② 壬醛的制备(质量份)

甲酸	1	95%乙醇	1
壬酸	1		

(3) 操作步骤

① 催化剂的制备 催化剂的制备有三个阶段。

碳酸锰的制备: 于2 000ml烧杯内加硝酸锰及蒸馏水, 在搅拌下加热至50°C时, 由分液漏斗滴加碳酸钠水溶液, 在滴加过程中即有白色沉淀生成, 在45min内滴加完, 温度始终维持在50~60°C, 最后水层的pH值应为9, 在此温度下搅拌1h, 然后抽气过滤, 用水洗至滤液无NO₃⁻为止(测定方法: 在5ml浓硫酸及5mlFeSO₄饱和溶液的混合液中滴加2滴滤液于试管中, 若无红棕色, 证明已洗净), 抽干可得到湿的MnCO₃ 444g。

甲酸锰的制备: 在2 000ml烧杯内放入85%的甲酸700g, 加热至50°C左右, 在快速搅拌下逐渐加入湿的MnCO₃ 444g, 此时又有沉淀产生, 同时产生大量的CO₂, 维持温度在0~60°C, 当

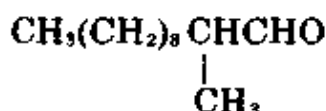
MnCO₃加完后,继续搅拌1h,然后抽气过滤,固体物用少量水洗涤两次,于90~100°C烘箱内烘1h,得甲酸锰450g。

甲酸锰载于沸石上的方法——浸渍法:取240g甲酸锰溶于1500ml 80°C的热水中,过滤除去不溶性杂质,再加入700g沸石,煮沸3~4h,冷却,抽滤,于90°C烘干4h,此时沸石上含有甲酸锰10%,再进行第二次浸渍,即在母液中加入新的甲酸锰与水,将上述催化剂放入,再一起煮沸,过滤,烘干,经两次浸渍后,沸石上的甲酸锰催化剂含量可达20%~25%,即可用于还原反应。

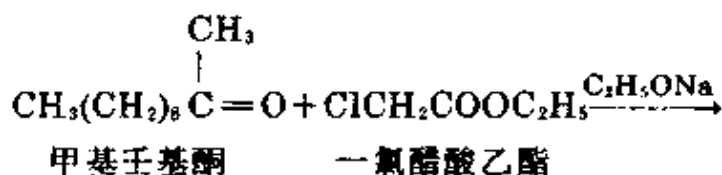
② 壬醛的制备 萨巴蒂埃反应装置是由不锈钢制成的气化的管、气相还原反应管、冷凝管和加料器、接受器等组成,采用电热丝加热。在反应管内装有甲酸锰-浮石催化剂。

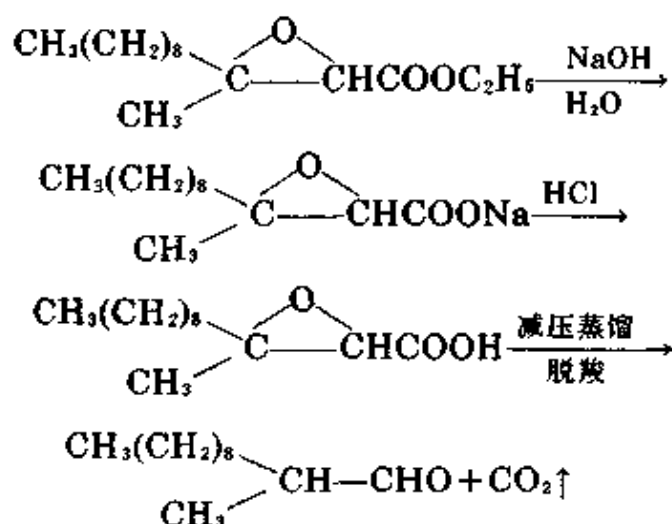
将二氧化碳由钢瓶内经减压阀放出,经硫酸干燥,以120个气泡/min的速度通入设备内,气化的管及还原管加热至330~350°C,并同时滴加50g甲酸活化催化剂。将甲酸、壬酸、乙醇的混合液置于滴液漏斗中,当气化的管温度达330~350°C,还原管温度在320~340°C时滴加混合液,控制流入速度在180g/h,并维持上述温度。在接受器处有大量雾状气体排出时,说明反应正常。反应物滴加完毕后,将接受器内的生成物取出,先用清水洗涤除去甲酸,然后再用碳酸钠粉末中和未作用的壬酸,粗壬醛水溶液再用水蒸气冲蒸,分去水分,所得粗壬醛经真空分馏,收集56~60°C(667Pa)的馏分为精壬醛产品。

2. 甲基壬基乙醛



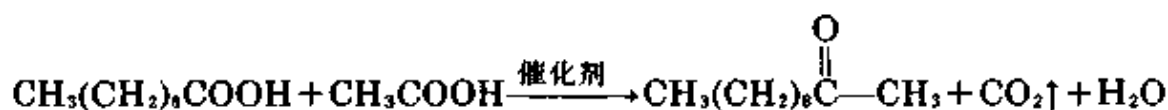
(1) 反应原理 甲基壬基乙醛是用甲基壬基酮与一氯醋酸乙酯在C₂H₅ONa催化作用下,由达成斯反应缩合制成。



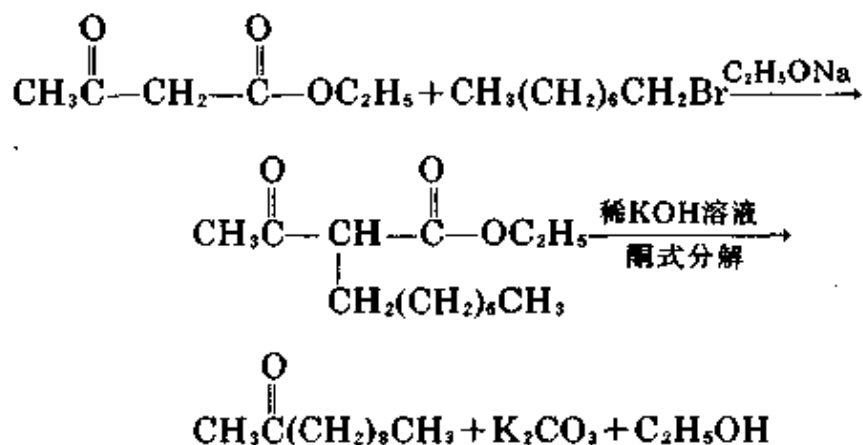


① 甲基壬基酮来源 在天然芸香油中, 甲基壬基酮含量高达95%, 使用前应先进行干燥或蒸馏处理. 其理化指标为: 折射率 $n_D^{25} 1.4270$; 相对密度 $d_4^{25} 0.8243$; 沸点 $105 \sim 106^\circ\text{C}$ (1 600 Pa); 含酮量 97% (NH₂OH法).

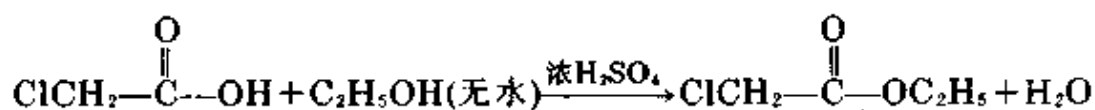
由癸酸和乙酸经萨巴蒂埃反应制备.



由1-溴辛烷和乙酰乙酸乙酯在乙醇钠作用下制备.



② 一氯醋酸乙酯制备



(2) 原料及投料量(达成斯反应)

① β, β -甲基壬基环氧丙酸乙酯的制备(质量份)

甲基壬基酮(质量分数>95%)	1
一氯醋酸乙酯(质量分数>95%)	0.8
乙醇钠(质量分数16%~18%)	3

② β, β -甲基壬基环氧丙酸的制备(质量份)

环氧酯	1
30%氢氧化钠(水溶液)	0.8

(3) 操作步骤

① 一氯醋酸乙酯的制备 在500ml圆底烧瓶内加200g一氯醋酸, 120g无水乙醇, 25g浓硫酸, 加热回流6h左右。冷却后分去硫酸, 上层酯液用少量20%碳酸钠水溶液进行中和, 至对刚果红不显酸性为止。经水洗后在常压下进行蒸馏, 收集沸点为142~145°C的馏分, 共得产物185~187g, 产率为72.4%。

② 乙醇钠的制备 在500ml圆底烧瓶中加入13.5g金属钠, 装上回流冷凝管, 从冷凝管顶端慢慢加入100g无水乙醇。该反应大量放热, 乙醇剧烈沸腾, 需冷却烧瓶使反应缓和。当产生的氢气减弱时, 即用油浴加热, 使金属钠全部溶解。最后用水泵减压蒸出全部乙醇, 烧瓶底部的白色粉末为乙醇钠, 产量约40g, 将其研细后即可用于缩合反应。

③ β, β -甲基壬基环氧丙酸乙酯的制备 在具有夹套的100L反应锅中加入16%~18%的乙醇钠36kg, 开动搅拌器, 夹套通蒸汽, 蒸出乙醇约12kg。停止加热后, 通入冷冻盐水, 使体系内温保持在20°C左右, 从高位槽滴加由12kg甲基壬基酮及9.3kg一氯醋酸乙酯组成的混合液, 加热过程中, 保持反应温度不超过30°C, 加料结束后, 继续在30°C搅拌3~4h。

反应结束后, 加入冰水80kg, 搅拌水洗5min, 静置分层, 放出下层废水, 油层再用40kg冰水洗涤两次, 得粗制环氧酯约13kg。

粗环氧酯经减压分馏, 收集160~170°C(1300Pa)的馏段为正品, 含酯量>96%, 前馏段经复分馏可回收甲基壬基酮及部分环氧酯。

④ β,β -甲基壬基环氧丙酸的制备 在反应器中加入环氧酯 8.2kg, 水 20kg, 30% NaOH 溶液 6.5kg, 在温度不超过 45°C 条件下, 搅拌皂化至反应液由乳白色变成黄色液体为终点, 约需 4h 左右, 加入盐酸酸化至下层水液对刚果红试纸呈酸性, 静置分出油层, 得粗环氧酸约 8.2kg。

⑤ 甲基壬基乙醛的制备 将所得环氧酸先于常压下加热至 160°C, 此时开始脱羧并有水分蒸出。然后减压蒸馏, 边脱羧边蒸出粗甲基壬基乙醛约 4.7kg, 沸点为 110~120°C (1 300Pa)。粗制品用 5% 碳酸钠水溶液洗涤, 再用水洗至中性, 分出水层后, 经减压分馏收集 113~116°C (1 300Pa) 的馏分, 约得成品 3.1kg。

(4) 工艺流程图(见图 6-6)

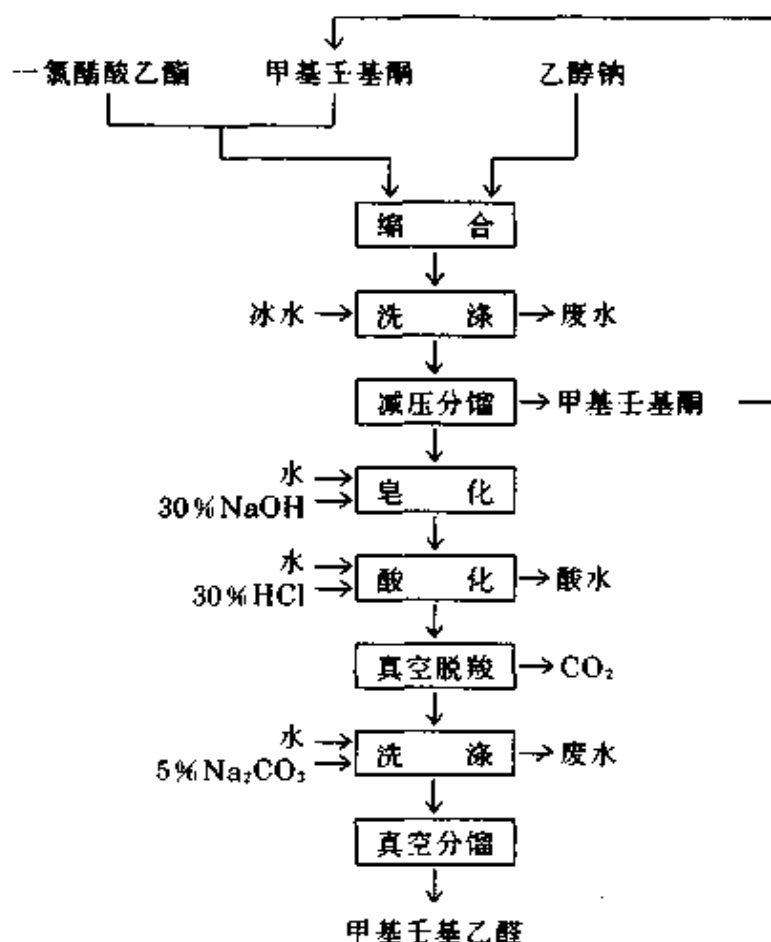
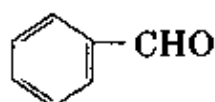
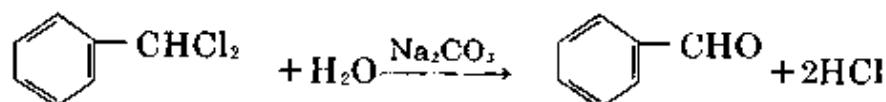


图 6-6 甲基壬基乙醛生产工艺流程图

3. 苯甲醛



(1) 反应原理



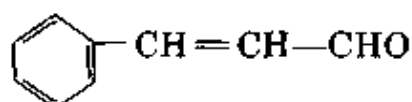
二氯苯甲烷

(2) 原料及投料量(质量份)

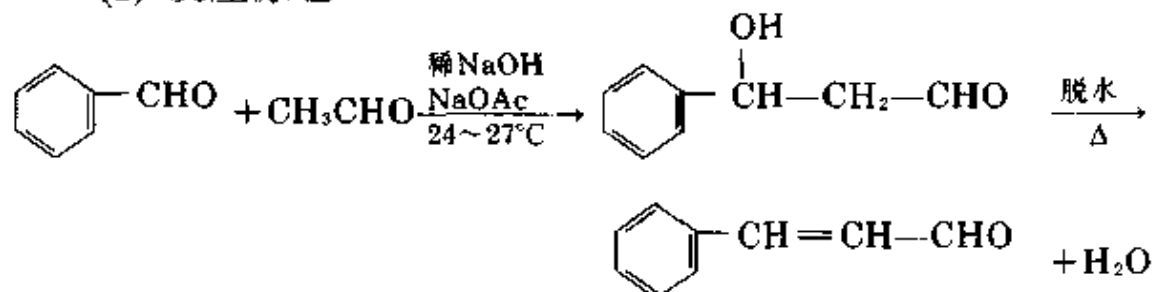
二氯苯甲烷	8	水	27.4
碳酸钠	8		

(3) 操作步骤 先将碳酸钠配制成22.6%的碳酸钠水溶液,再将二氯苯甲烷和已配好的碳酸钠水溶液投入铁制反应器内,在搅拌下缓慢加热,使内温升至82°C时停止加热。此时反应开始并伴有放热现象,内温自然升高,需控制温度在85~90°C并维持4h。在此过程中,内温不可超过90°C,否则会发生冲料,必要时可在夹层内通冷水进行控温。此后再加热回流15h。回流结束后,在加热温度不超过115°C条件下蒸出水分,直至馏出液中带有油状物时停止蒸馏,改用水泵减压分馏,继续蒸出全部水分。最后改用油泵减压分馏,收集88~92°C(5 300Pa)馏段为成品。

4. 桂醛



(1) 反应原理



该合成方法的副产物为2-丁烯醛。



(2) 原料及投料量(质量份)

95% 苯甲醛	1	50% 醋酸钠	0.13
30% 氢氧化钠	0.25	33% 乙醛	1.01
水	2	30% 氢氧化钠(补加)	0.04

(3) 操作步骤 在钢制反应器内投入苯甲醛、淡烧碱水溶液和醋酸钠, 开动搅拌器, 在反应器夹套内通入冰水或冷水, 调节内温在 24°C 以下, 开始滴加浓度为33%的乙醛, 控制反应温度在 $24\sim 27^{\circ}\text{C}$, 在乙醛滴加至一半时, 需要补加碱液以利催化反应。滴加原料结束后, 维持此温度继续搅拌1.5h, 结束搅拌将料全部放入中和洗涤锅内。

将得到的橘黄色反应液在搅拌下加入醋酸中和, 温度不超过 40°C , 当中和接近终点时(反应液色泽呈乳白色)应缓慢地加醋酸。中和反应结束后静置分层, 分去上层澄清的水层, 用清水洗涤下层油液2~3次(至蓝色石蕊试纸不变色为止), 静置至澄清状, 分去上层废水, 得到的粗品桂醛进行减压分馏, 收集的中间品, 再经一次减压分馏可得成品桂醛, 收集的馏分可依据苯甲醛和桂醛的沸点(见表6-3)或测定馏分的折射率(见表6-4)而确定。

表 6-3 苯甲醛和桂醛的沸点与压强的关系

化合物名称	残压/kPa						
	95.99	97.33	98.66	99.33	99.99	100.26	100.53
苯甲醛	89.0	82.2	73.8	67.9	60.6	56.6	51.6
桂 醛	149.7	141.3	131.7	125.0	116.6	112.0	106.2

表 6-4 粗制桂醛减压分馏时各馏段的折射率

馏段名称	折射率 n_D^{20}	校正系数/ $^{\circ}\text{C}$	备 注
前馏段(头子)			一般为 $n_D^{20}1.5568$
苯甲醛	1.544~1.545	± 0.00047	
中间品(初馏)	1.547~1.615	± 0.00050	
95% 桂醛	1.618~1.623	± 0.00052	
98% 桂醛	1.620~1.623	± 0.00052	

(4) 讨论

① 在桂醛制备过程中, 氢氧化钠浓度过高会促使乙醛自身的多次醇醛缩合, 生成树脂状物质。

② 乙醛的浓度过高或滴加速度过快都会使树脂化副反应加剧, 因此要合理控制滴加速度, 充分搅拌, 减少副产物生成。

③ 该反应是放热反应, 反应温度过高会使苯甲醛氧化, 所以在缩合过程中必须注意冷却, 严格控制内温。

④ 由于反应过程中部分醛被氧化成酸, 要消耗掉一部分碱, 因而需要补加碱液以保证催化作用。

(5) 工艺流程图(见图6-7)

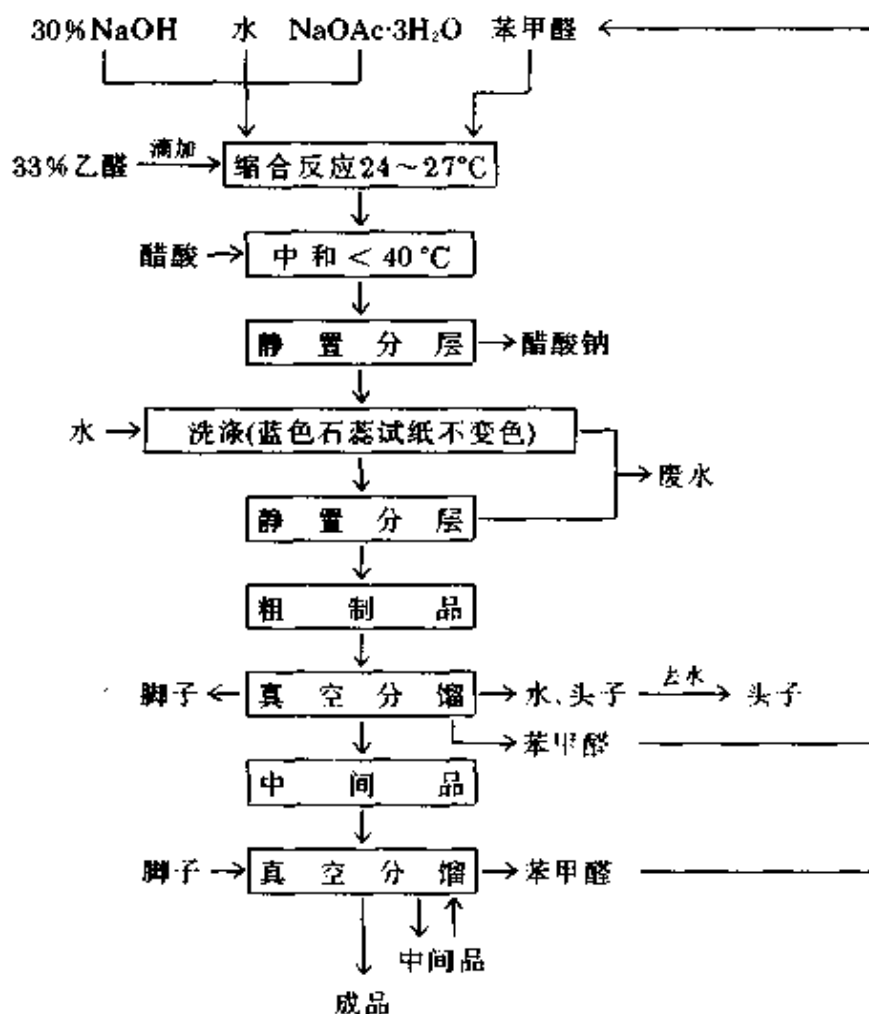
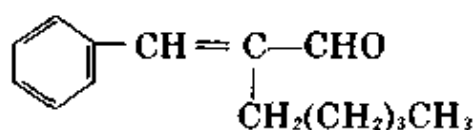
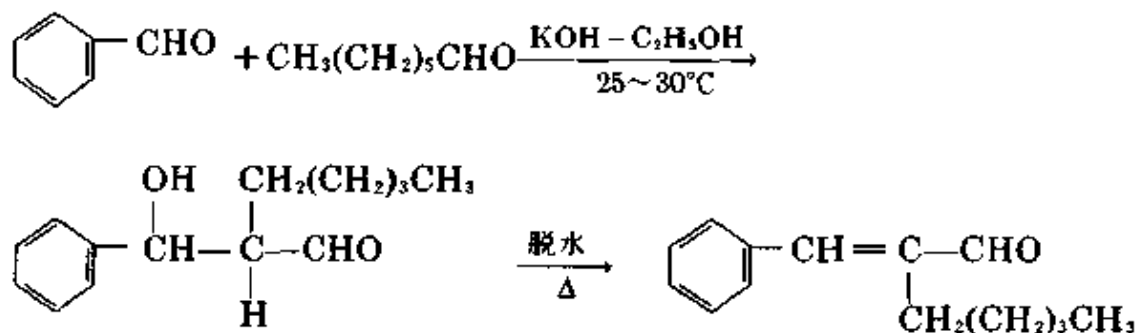


图 6-7 桂醛生产工艺流程图

5. α -戊基桂醛



(1) 反应原理



(2) 原料及投料量(质量份)

95% 苯甲醛	1	氢氧化钾的乙醇溶液(后加)	0.43
氢氧化钾的乙醇溶液(先加)	0.15	庚醛	0.63
95% 乙醇	1.5		

(3) 操作步骤

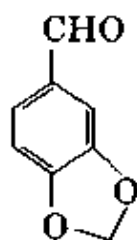
① 取85% 苛性钾6.4kg溶于95% 乙醇40kg内, 得46.4kg的KOH-C₂H₅OH溶液。

② 按投料配比先将KOH-C₂H₅OH溶液和苯甲醛投入反应器内后再加入乙醇, 搅拌并加热, 控制内温在25~28°C, 分别滴加KOH-C₂H₅OH溶液和庚醛, 滴加速度先快后慢, 在内温始终不超过30°C的情况下, 用6h滴加完毕。继续维持搅拌2h, 当洗去乙醇后的油状反应液折射率在 n_D^{20} 1.549以上, 表明反应已结束。

③ 停止反应后, 用醋酸中和反应液至石蕊试纸不显酸碱为止。将油状物在常压下蒸馏回收乙醇, 当内温达100°C时, 乙醇基本回收尽, 再用清水洗涤油状物2~3次, 静置分层, 分出水层, 得到粗品 α -戊基桂醛。采用减压分馏法先回收粗品内含有的苯甲醛, 后得到苯甲醛和 α -戊基桂醛混合物, 最后收集 α -戊基桂醛

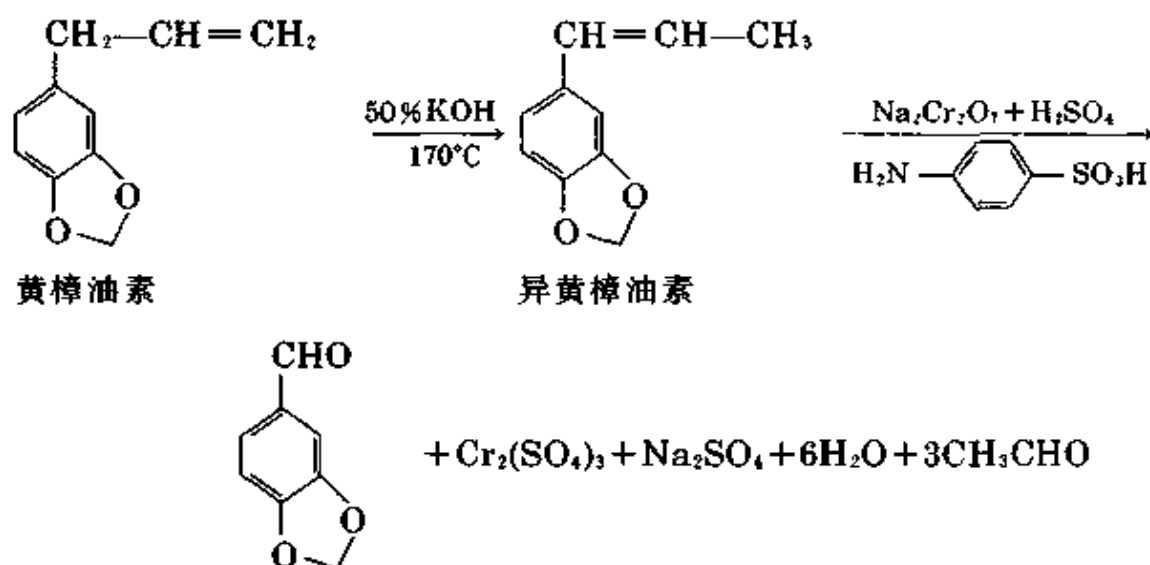
成品馏分。

6. 洋茉莉醛



洋茉莉醛的系统名称为3,4-二氧亚甲基苯甲醛, 又称胡椒醛。

(1) 反应原理



用黄樟油素制备洋茉莉醛的路线, 是经过两步反应完成的:

① 异构化反应 黄樟油素在氢氧化钾的作用下, 经异构化成为异黄樟油素。

② 氧化反应 异黄樟油素在氧化剂 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 的作用下, 使环上的丙烯基侧链被氧化成醛基, 加入一定量的对氨基苯磺酸作为控制剂, 以避免醛基进一步被氧化生成酸类物质。

合成洋茉莉醛的方法很多, 其中以黄樟油素为原料制取洋茉莉醛的方法, 由于其生产成本低, 被香料工业普遍采用。黄樟油素产于多种樟科植物精油中, 我国产大叶樟油(又名右樟油)中含黄樟油素达88%~92%。

大叶樟油的物理常数:

相对密度: d_4^{20} 1.089 折射率: n_D^{20} 1.5457

酸值: >0.5 皂化值: 3.5

黄樟油素的物理常数:

相对密度: d_4^{20} 1.100~1.110

折射率: n_D^{20} 1.536~1.540

熔点: 11°C

沸点: 284.5°C(1.01×10⁵Pa), 106~107°C(1 300Pa)

异黄樟油素的物理常数:

相对密度: d_4^{16} 1.1230~1.1235

折射率: n_D^{16} 1.5780~1.5786

(2) 原料及投料量

① 异构化反应(质量份)

黄樟油素	1	50%氢氧化钾	0.05
------	---	---------	------

② 氧化反应(质量份)

异黄樟油素	1	对氨基苯磺酸	0.027
重铬酸钠	1.58	32%硫酸	6.6
水	8.4		

(3) 操作步骤

① 异构化反应 将原料混合于异构化锅中, 升温至170°C, 减压回流6h。反应过程中, 每隔1h取样检验折射率1次, 当 n_D^{15} 为1.578时, 表明异构化反应结束, 冷却后洗至中性, 分层除去水分。

② 氧化反应 将异黄樟油素、重铬酸钠、水、对氨基苯磺酸加入反应器内, 开动搅拌器后滴加32%硫酸, 在40min内加完。由于氧化反应放热, 滴加硫酸过程中应通冷水冷却反应液, 使温度不超过50°C。硫酸滴加完毕后, 升温至60°C并保持此温度搅拌50min。

③ 萃取、洗涤和冲蒸 氧化结束后, 将温度降至40°C时, 用苯(黄樟油素的4倍质量)萃取反应液, 分出油层, 水层再用同量苯萃取一次。合并苯溶液, 用水洗涤除去硫酸铬, 油层再加小苏打中

和,使之成中性。最后用食盐水洗涤,洗净的油液经水蒸气蒸馏回收苯后,得到的“粗油”要求其凝固点在 $25\sim 27^{\circ}\text{C}$ 。

④ 减压分馏 将得到的“粗油”放入减压蒸馏锅内,先在 180°C 下除去水分,然后在 $220\sim 230^{\circ}\text{C}$ 时蒸出洋茉莉醛。减压分馏时,应注意保持洋茉莉醛液体的良好流动性(温度 $>35^{\circ}\text{C}$),否则会产生结晶堵塞管路。蒸出的粗制品液体立即用少量 $5\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ 洗涤除去酸性杂质,冷却后得到黄白色固体的粗品洋茉莉醛。

⑤ 结晶 结晶工艺过程为四洗、三结、二熔样、一干燥,即用 95% 的酒精洗涤结晶,并以它为溶剂进行反复结晶,最后得到白色结晶,经烘干即得洋茉莉醛成品。

(4) 工艺流程图(见图6-8)

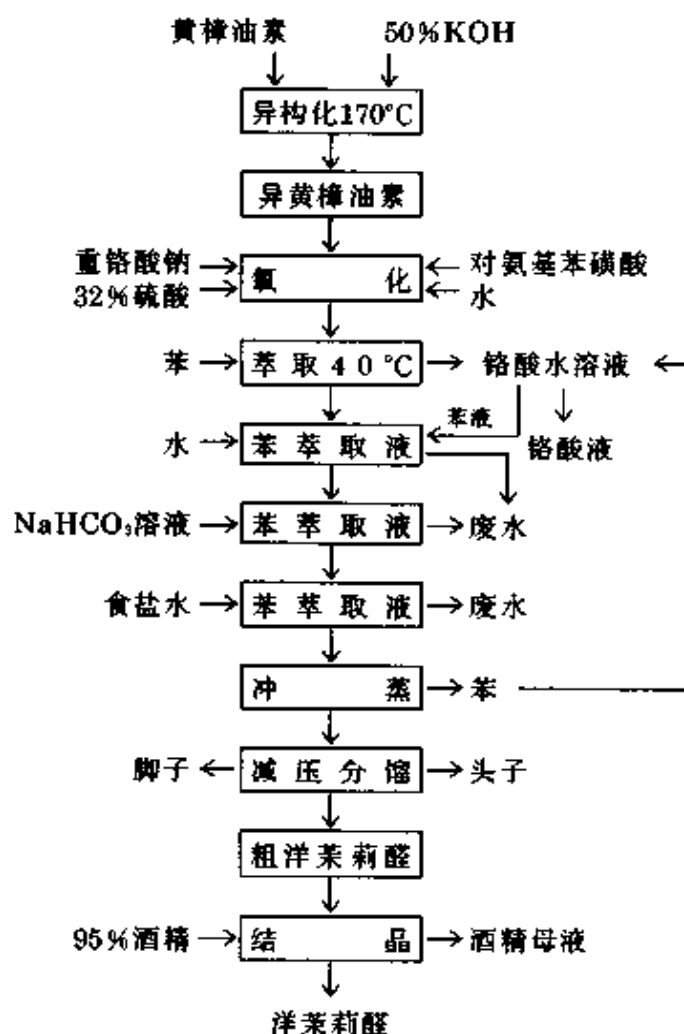
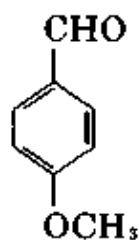
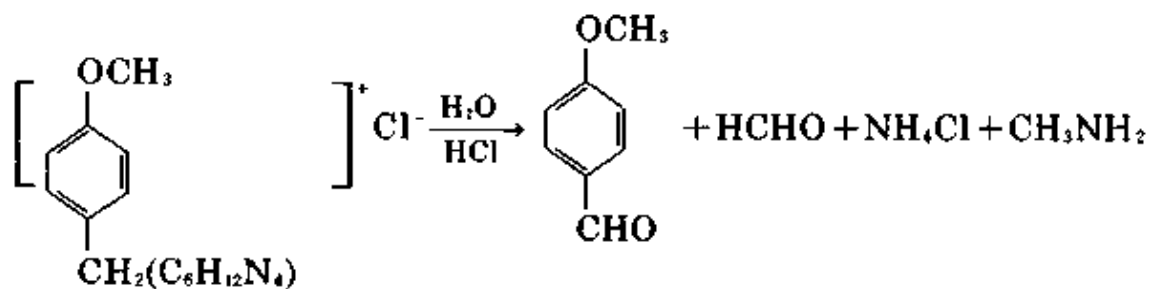
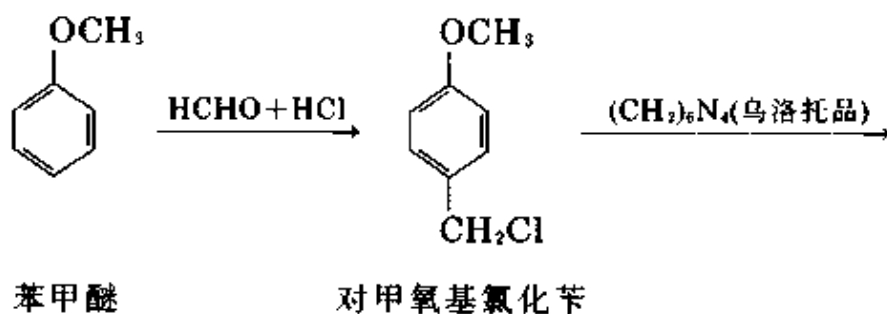


图 6-8 洋茉莉醛生产工艺流程图

7. 大茴香醛



(1) 反应原理



季铵盐

(2) 原料及投料量

① 苯甲醚的氯甲基化(质量份)

苯甲醚	1	浓盐酸	2.25
40%甲醛	0.83		

② 对甲氧基氯化苄成盐水解(质量份)

对甲氧基氯化苄	1	浓盐酸	1
乌洛托品	0.51		

(3) 操作步骤

① 苯甲醚的氯甲基化 先将苯甲醚及甲醛投入反应锅内, 由于氯甲基化反应为放热反应, 故应在夹套中通入冷冻盐水, 开动搅拌器后将氯化氢气体通入锅内。反应过程中, 可调节硫酸及盐酸用量, 使氯化氢气体压力控制在一定的范围内。反应前期控温在 20°C 以下, 在反应终点前2h控温在 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$, 整个反应需9~10h, 出现以下三种情况表明反应到达终点: A. 通入的氯化氢气体不再被吸收, 反应锅排气口出现白色烟雾; B. 温度不再上升且有下降趋势; C. 取出少量反应液静置片刻, 无油状液体存在。

反应结束后, 静置分层, 放出下层废酸, 加入等量的清水洗涤, 分出下层对甲氧基氯化苄, 再用水及纯碱溶液中和至 $\text{pH}=6\sim 7$, 得到对甲氧基氯化苄。

② 对甲氧基氯化苄成盐水解 先将水加入反应锅, 开动搅拌器后加入乌洛托品, 加热使之溶解, 再加入对甲氧基氯化苄, 回流2h成盐结束。

加入浓盐酸进行水解时, 加入的速度宜先慢后快, 以防反应剧烈放热导致冲料。反应结束后静置过夜, 分出下层油液用冷水洗涤1次, 分出的油液为粗制大茴香醛。

③ 精制 粗制大茴香醛先进行粗蒸馏, 除去未作用的苯甲醚和大茴香醇、对甲氧基苯胺等低沸点杂质, 蒸出的这个馏分称为头子。粗蒸大茴香醛馏分在 $122\sim 150^{\circ}\text{C}$ ($99\sim 100\text{kPa}$)。残留在锅内的主要是二苯甲烷衍生物及一些聚合物, 称为脚子。

粗蒸大茴香醛加入10%盐酸(按10kg料加1kg盐酸计算), 搅拌, 除去可能残存的胺类杂质。静置后分出上层酸水, 下层油液水洗至 $\text{pH}=6\sim 7$ 。再向油液中加10%氢氧化钠(按10kg料加1kg氢氧化钠计算), 以除去可能残存的酚类杂质, 搅拌后静置, 弃去上层碱液, 下层油液用水洗涤除去碱。经上述处理后的大茴香醛, 进行减压蒸馏得成品。

(4) 工艺流程图(见图6-9)

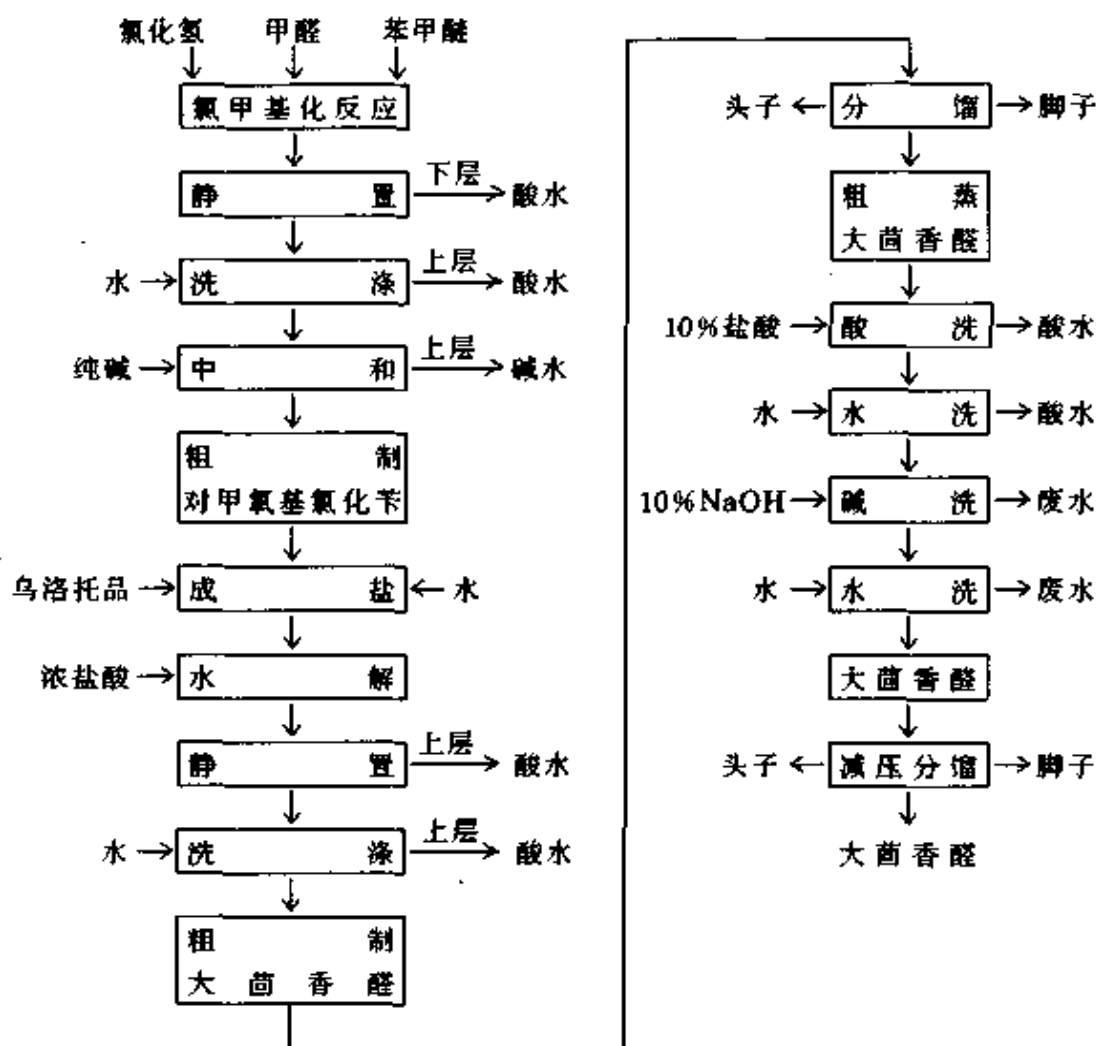
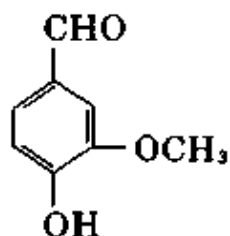


图 6-9 大茴香醛生产工艺流程图

8. 香兰素

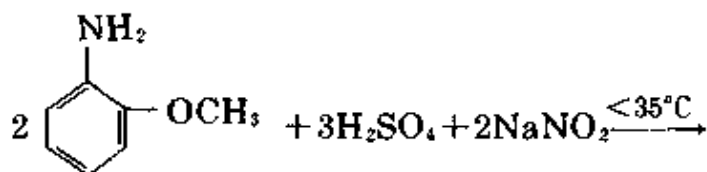


化学名称为：3-甲氧基-4-羟基苯甲醛。

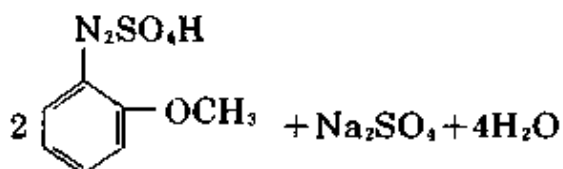
(1) 反应原理

该方法是以邻氨基苯甲醚为原料经愈创木酚合成香兰素。整个合成过程分三步进行。

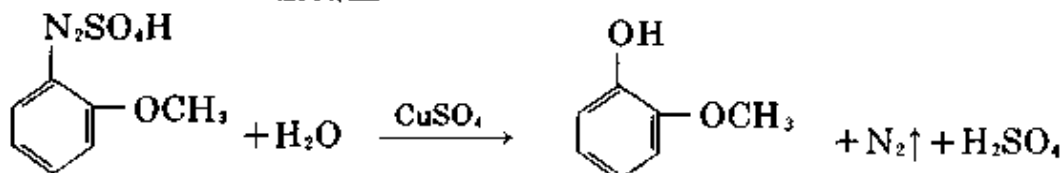
① 愈创木酚的制备



邻氨基苯甲醚

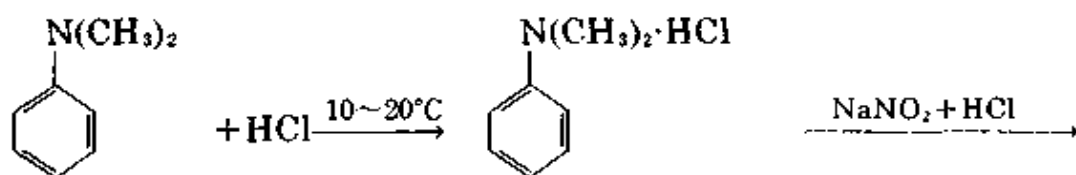


重氮盐

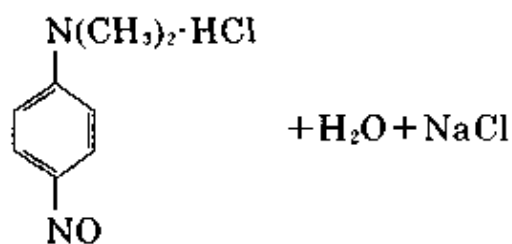


愈创木酚

② 对亚硝基二甲基苯胺的制备

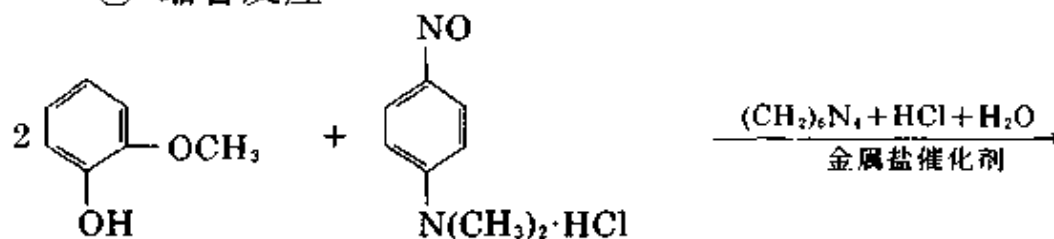


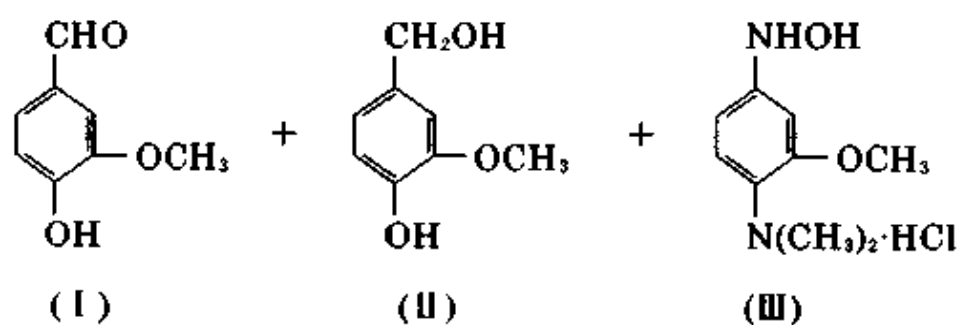
N,N-二甲基苯胺



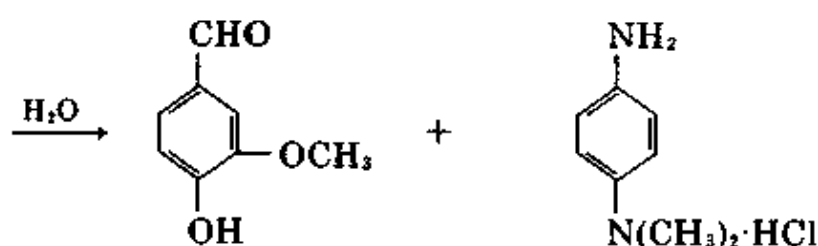
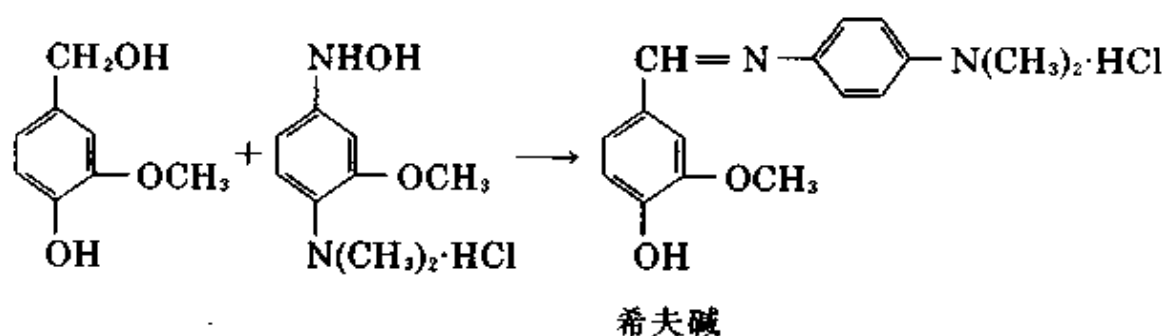
对亚硝基二甲基苯胺盐酸盐

③ 缩合反应





以上反应所得三个产物中, (I) 是香兰素, (II) 和 (III) 在体系中将进一步缩合, 反应式如下:



(2) 原料及投料量

① 愈创木酚的制备

邻氨基苯甲醚	100kg	硫酸酮	10kg
25% 硫酸	496kg	水	60kg
亚硝酸钠	57kg	重氮盐水溶液	225kg

② 对亚硝基二甲基苯胺的制备

30% 盐酸	166kg	二甲基苯胺	61.5kg
水	200kg	亚硝酸钠	35kg

③ 缩合反应

乌洛托品	26kg	乙醇	63kg
愈创木酚	126kg		

(3) 操作步骤

① 愈创木酚的制备 在耐酸搪瓷反应锅中,在搅拌和冷却下加入25%硫酸496kg,在不超过50°C时加入邻氨基苯甲醚100kg,用致冷水使邻氨基苯甲醚硫酸盐溶液冷却到0~15°C,在搅拌下快速滴加用57kg亚硝酸钠配成的30%水溶液,最后用淀粉碘化钾试纸测定亚硝酸钠溶液滴加的终点(淀粉碘化钾试纸变蓝色为终点),温度不得超过35°C.然后加水稀释至900L.

水解是在硫酸铜催化剂存在下,较高温度时进行,重氮盐水溶液受热分解,重氮基被羟基取代,生成愈创木酚.

在耐酸搪瓷反应锅内,加入水60kg,硫酸铜10kg,用直接水蒸气加热至溶解,然后以一定的速度滴入重氮盐溶液,加热并同时直接通入水蒸气,使水解生成的愈创木酚随水蒸气蒸出.控制重氮盐溶液的加料速度与蒸出液体速度大致相等.馏出液经油水分离器将下层油状的愈创木酚与水相分离.

因为水相中约含1.8%~2%悬浮和溶解的愈创木酚,因此必须将它回收.回收的方法是采用液-液萃取法,以苯为溶剂,在逆流液-液萃取塔中将愈创木酚从水相中萃取出来.苯溶液中的苯经蒸馏回收后即得到愈创木酚,可与上面直接蒸得的粗制愈创木酚合并精制.

愈创木酚的精制是将粗制愈创木酚置于蒸馏锅内,加热蒸馏,收集200~205°C(1.01×10⁵Pa)馏分,即是纯度在97%以上,凝固点>24°C的精制愈创木酚.

② 对亚硝基二甲基苯胺的制备 将30%盐酸166kg和水200kg加入反应锅内,在搅拌下冷却至10°C左右,在2h内滴加二甲基苯胺61.5kg,温度不超过25°C.待二甲基苯胺加毕后,继续搅拌20min,冷却反应液至6°C,滴加用35kg亚硝酸钠配成的25%亚硝酸钠水溶液,温度控制在7~10°C,滴加完毕后,继续搅拌1h.反应结束后,用吸滤棒插入反应锅底部,真空吸去酸性母液,所得对亚硝基-N,N-二甲基苯胺盐酸盐呈橘黄色固体.吸干后,加入一定量

的乙醇和浓盐酸,以稀释固体物,搅拌到松散为止,温度不超过15°C。

③ 缩合反应 将乌洛托品26kg溶于34kg水中,然后把126kg愈创木酚和63kg乙醇的混合液在搅拌下加入,混和,用泵打入高位槽。

将上述准备好的对亚硝基-N,N-二甲基苯胺盐酸盐的盐酸、乙醇混合物550kg,加入耐酸搪瓷反应锅,在搅拌下加热到28°C左右,加入催化剂(氯化锌800g,氯化锰200g,硫酸铜1800g)加热到35~36°C,然后滴加愈创木酚混合液,温度保持在40~43°C,滴加时间为3~3.5h。

滴加完毕后,继续在此温度搅拌1h,加入100kg40°C水稀释,搅拌15min,反应结束。缩合液内香兰素含量应在11%以上。

④ 萃取 将上述含香兰素的缩合液,以苯为溶剂,用转盘式液-液萃取塔进行连续逆流萃取,此时缩合液自萃取塔上端进入成为连续相,而苯则从萃取塔底部进入作为分散相,连续萃取出缩合液中的香兰素。

⑤ 减压蒸馏 含香兰素的苯萃取液内含有大量盐酸,故经水洗涤后,用碱溶液中和至pH=4左右,然后用升膜式蒸发器蒸馏回收苯。剩物中除香兰素外,还含有大量杂质,故需用减压蒸馏的方法进行蒸馏。

第一次减压蒸馏,先用水蒸气冲蒸1h,以除去残余苯。再在减压下蒸去水分。然后在120~150°C(667Pa)下,快速蒸出粗制香兰素,馏出物呈橙黄色,凝固点70°C左右。

将第一次蒸馏得到的粗制香兰素,经甲苯重结晶后,再进行第二次减压蒸馏,收取130~140°C(270~400Pa)馏分,然后再用稀乙醇进行重结晶。

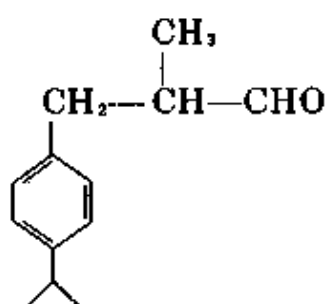
⑥ 重结晶(质量份)

第二次蒸馏香兰素	1	乙醇	0.4
蒸馏水	2		

将料投入结晶锅内,在搅拌下,加热至60~70°C,使溶解成透明溶液。然后在慢速搅拌下,慢慢冷却至16~18°C,使其结晶析出,保持1h后,将物料放至离心机甩滤,结晶用少许稀乙醇洗涤,再甩滤至干。

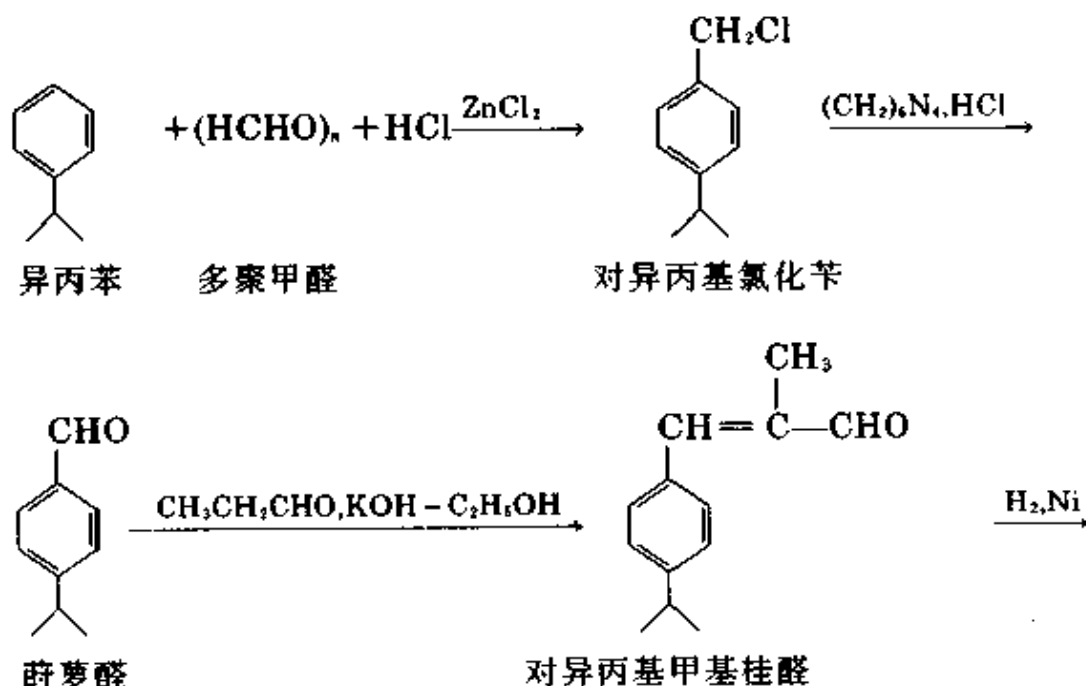
⑦ 干燥 经过上述重结晶后的香兰素,置于烘箱内,用50~60°C热气流进行烘干,约12h后,让其慢慢冷却至室温,香兰素的熔点可达81~82°C。

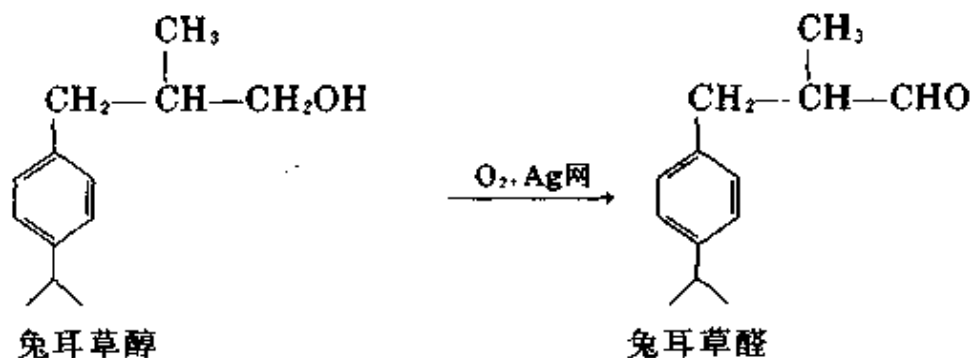
9. 兔耳草醛



系统命名: α -甲基-对-异丙基氢化桂醛或 α -甲基-对-异丙基苯丙醛。

(1) 反应原理 以异丙苯为原料经五步反应合成兔耳草醛。





(2) 原料及投料量

① 对异丙基氯化苄制备

无水异丙苯	100kg	无水氯化锌(粉状)	25kg
多聚甲醛(粉状)	25kg		

② 莠萝醛制备

70%乙醇	50kg	浓盐酸	100kg
对异丙基氯化苄	50kg	乌洛托品	45kg

③ 对异丙基甲基桂醛制备

莠萝醛	60kg	氢氧化钾	2.5kg
丙醛	25kg	80%乙醇	120kg

④ 兔耳草醇制备

对异丙基甲基桂醛	25kg	雷尼镍	1kg
----------	------	-----	-----

(3) 操作步骤

① 对异丙基氯化苄制备 将100kg无水异丙苯加入带加热夹套的耐酸搪瓷锅内,在搅拌下加入粉状多聚甲醛25kg,随即加入粉状无水氯化锌25kg。关闭加料阀,夹套通冷水保持锅内温度不超过45°C,通入氯化氢气体至锅内氯化氢吸收减少而尾气增加。取料样分析含氯量达18.5%为反应终点。

静置后,放出下层氯化锌废液,加入约100kg饱和食盐水,搅拌洗涤,静置分层,放出下层废盐水,得质量分数为90%的对异丙基氯化苄约130kg。

② 蒎萝醛制备 在耐酸搪瓷锅中加入70%乙醇50kg,在搅拌下加入乌洛托品,再加入50kg对异丙基氯化苄,反应自然放热使温度可达50~60°C,保持内温在80~82°C回流8h。

然后冷却至40°C,吸入水蒸气蒸馏锅,夹套通蒸汽加热,蒸出乙醇,待蒸出物有明显油层析出时,停止蒸馏,加入40kg水,100kg浓盐酸。继续冲蒸至无油滴蒸出为止,约可得含量为93%的粗蒎萝醛30kg。粗蒎萝醛经减压分馏,收集100°C(1 200Pa)馏分为正品,含醛在95%左右,密度为 d^{20}_4 0.978。

③ 对异丙基甲基桂醛制备 在耐酸搪瓷锅中加入60kg蒎萝醛,加入氢氧化钾的乙醇溶液(2.5kg氢氧化钾溶于80%的乙醇120kg中)。冷却至15°C,滴加25kg丙醛,维持反应温度在15~20°C,滴加完毕后继续搅拌2h,温度不变。最后用稀盐酸中和至pH=7。

夹层通蒸汽,回收乙醇至蒸出物呈乳白色。趁热加入100kg温热蒸馏水,搅拌数分钟,于80°C保温静置,分出下层水层,得粗品对异丙基甲基桂醛约75kg。

减压分馏收集152~158°C(1 200Pa)馏分为正品,折射率为 n^{20}_D 1.5860,酸值<2,含醛量>95%。

④ 兔耳草醇制备 氢化锅内加入25kg对异丙基甲基桂醛及1kg雷尼镍,经排三次气后,常压水蒸气加热至95°C,通入氢气,维持氢气压力为1.18MPa,直至不再吸收氢,取样分析,当含醛量小于1.5%时即可出料。出料后,静置使雷尼镍沉于容器底部。雷尼镍回收,经活化后重复使用。粗品经减压分馏,收集140~144°C(930Pa)的馏分为正品,产量约22kg,折射率为 n^{20}_D 1.510~1.512。

⑤ 兔耳草醛制备 在减压下(保持残压在56kPa)控制兔耳草醇流量在1kg/h及空气流量为350L/h,通过升温至200~230°C的气化管,然后进入400~430°C的氧化塔,粗品含醛量一般为65%~75%。

粗品经减压分馏收集128~131°C(1 300Pa)馏分为精品,含醛

量 $\geq 85\%$ 。

(4) 工艺流程图(见图6-10)

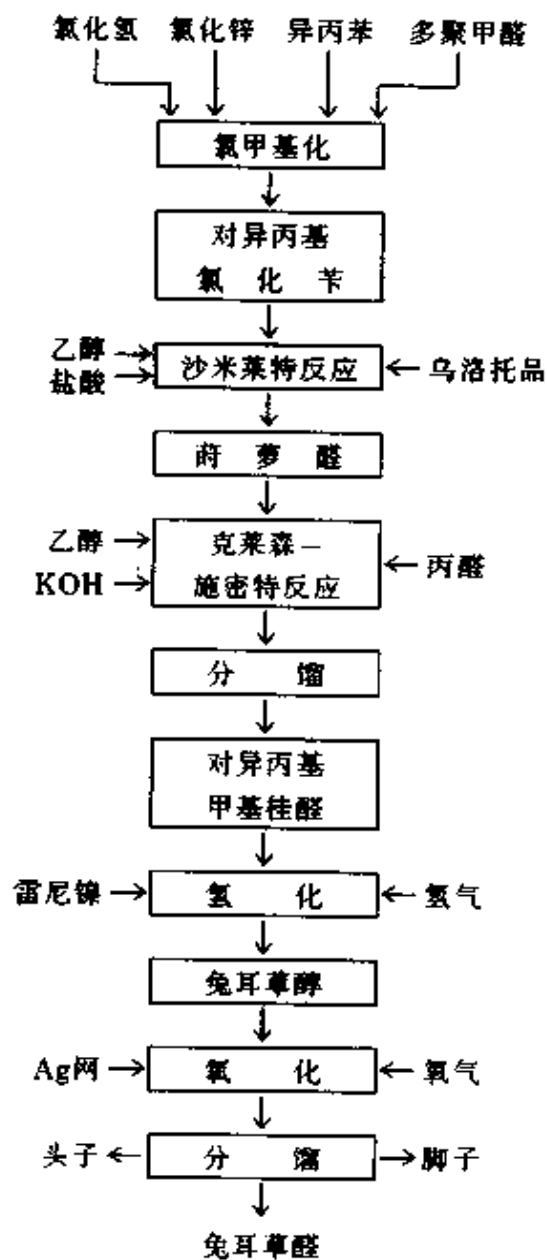


图 6-10 兔耳草醛生产工艺流程图

第三节 酮类香料

一、概 述

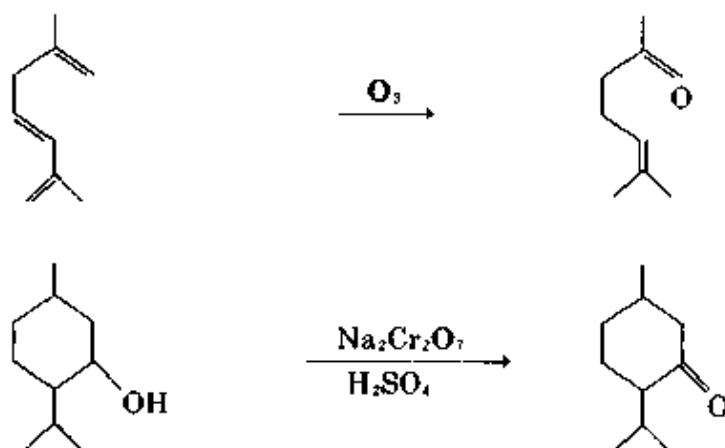
酮类香料在香料工业中占有很重要的地位，一直受到调香工作者的普遍重视。

酮类香料的合成方法也很多，常见的合成反应有如下几种。

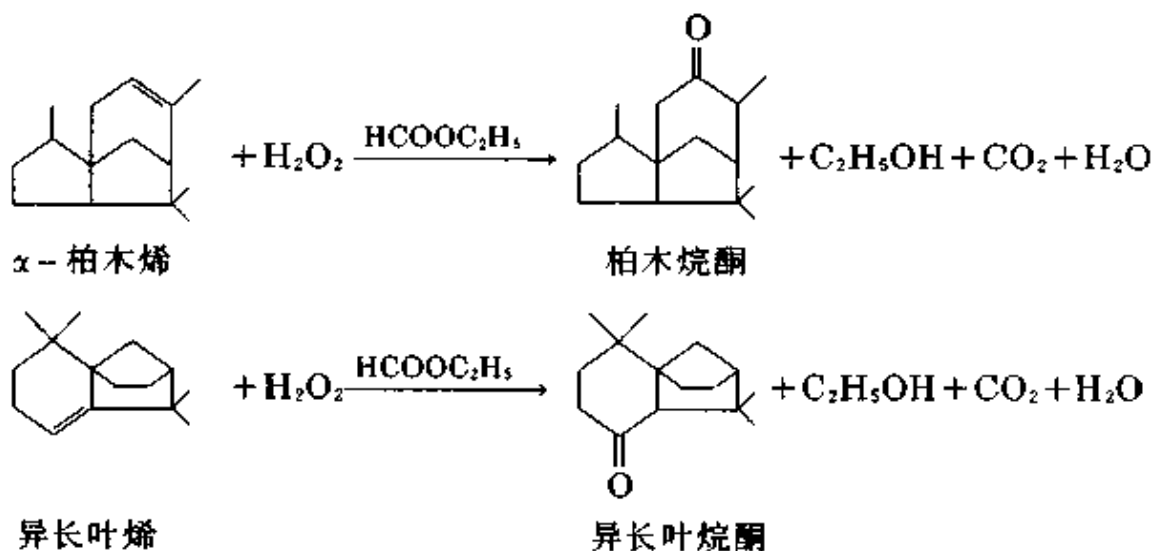
1. 氧化反应

(1) 采用臭氧、过氧化氢，重铬酸钠等氧化剂，从烃、醇等化合物合成酮。

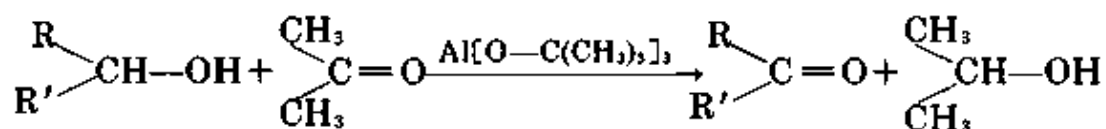
如：



α -柏木烯和异长叶烯在甲酸乙酯存在下，用30%的双氧水氧化，可得到柏木烷酮和异长叶烷酮。

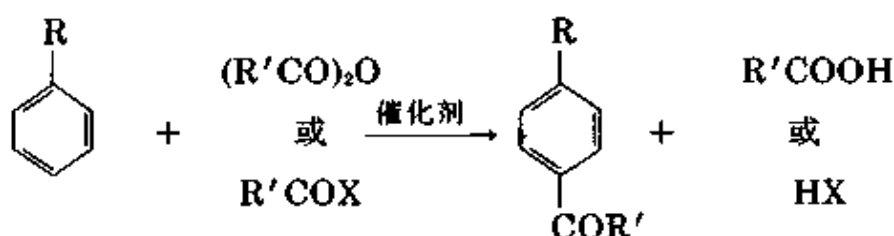


(2) 屋本诺尔(Oppenauer)氧化反应。屋本诺尔氧化反应是以苯或甲苯为溶剂,将仲醇类反应物与三叔丁氧基铝或三异丙氧基铝及丙酮一起加热回流,使仲醇氧化为酮。该反应的逆反应为米文-庞道夫-维兰(Meerwein-Ponndorf-Verley)反应。



2. 傅列德-克拉夫兹(Friedel-Crafts)反应

该反应是在催化剂作用下,将芳香族化合物与酸酐或酰卤作用,生成酮类化合物,这是制备酮类化合物的常用方法。



其中: $\text{R}=\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{OCH}_3$ 等供电子基团;

$\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 。

催化剂: $\text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{FeCl}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{SnCl}_2, \text{ZnCl}_2$ 等。

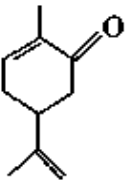
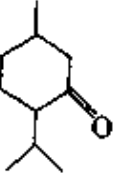
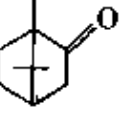
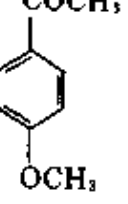
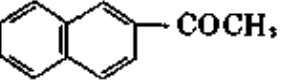
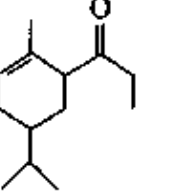
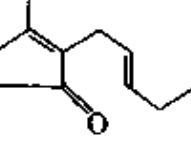
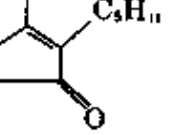
值得注意的是,反应物苯环上的取代基R必须是供电子基,如果是吸电子基则反应不能进行。

在酮类化合物中,大多数低级脂肪族酮都具有微弱的异臭,一般不适宜调香。碳原子数为7~12的不对称酮类中,有部分化合物具有较好的香气。许多芳香族、脂肪族-芳香族、脂环族酮类化合物也是较好的香料。大脂环酮类,具有珍贵的麝香香气,见表6-5。

表 6-5 某些酮的香气

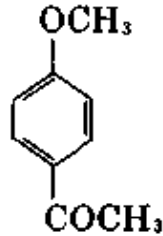
名称	结构	香气
甲基戊基酮	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$	果香香气
乙基戊基酮	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	药草果香香气
甲基壬基酮	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	玫瑰、柑橘香,带油脂气味

续表

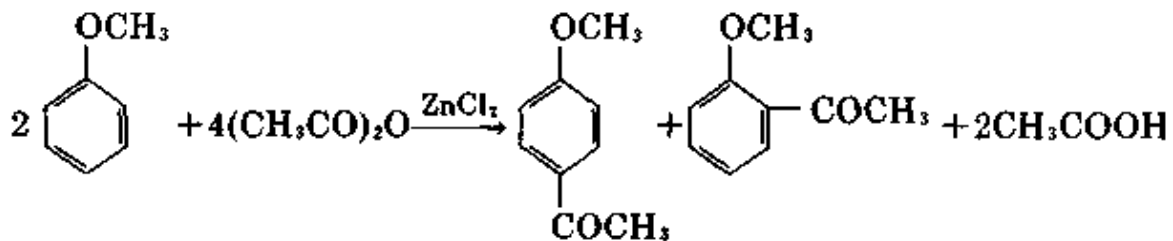
名 称	结 构	香 气
丁二酮 香芹酮	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ 	稀释后有奶油气 留兰香香气
薄荷酮		薄荷香气
樟脑		类似薄荷的清凉香气
山楂花酮	COCH_3  OCH_3	山楂花、葵花香型香气
甲基萘基酮		橙花香气
橙花酮		青香的花香香气
茉莉酮		茉莉、芹菜子香型香气
二氢茉莉酮	 C_5H_{11}	茉莉香气

二、代表性酮类的制取

1. 对甲氧基苯乙酮(山楂花酮)



(1) 反应原理



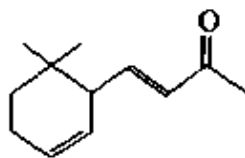
(2) 原料及投料量(质量份)

苯甲醚	1	无水氯化锌	0.75
醋酐	1		

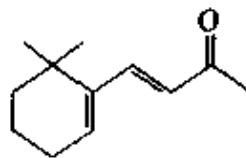
(3) 操作步骤 将原料投入干燥的反应器内,开动搅拌器加热回流3h,冷却后出料,先用水洗涤,再用碳酸钠水溶液中和至中性,最后用清水洗涤,分出的油状物进行减压分馏,收集134~138°C(1.300Pa)的馏分为成品,成品应是干燥的结晶体,如果呈半固体状态,可采用再次减压分馏或用95%乙醇进行重结晶使产品纯化。

2. 紫罗兰酮

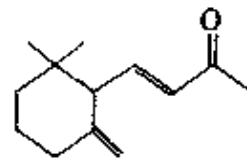
在紫罗兰酮中有 α 型, β 型和 γ 型三种异构体。



α -紫罗兰酮



β -紫罗兰酮

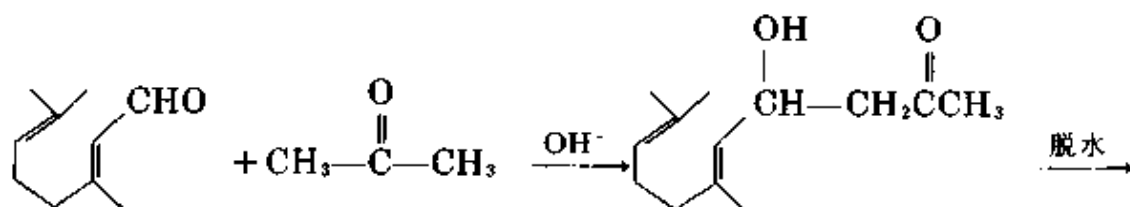


γ -紫罗兰酮

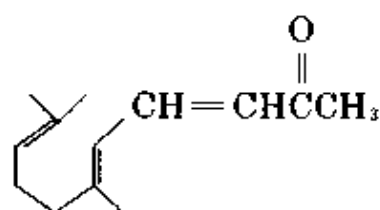
商品紫罗兰酮一般是以 α 异构体为主的 α 和 β 异构体混合物。

(1) 反应原理

① 缩合反应

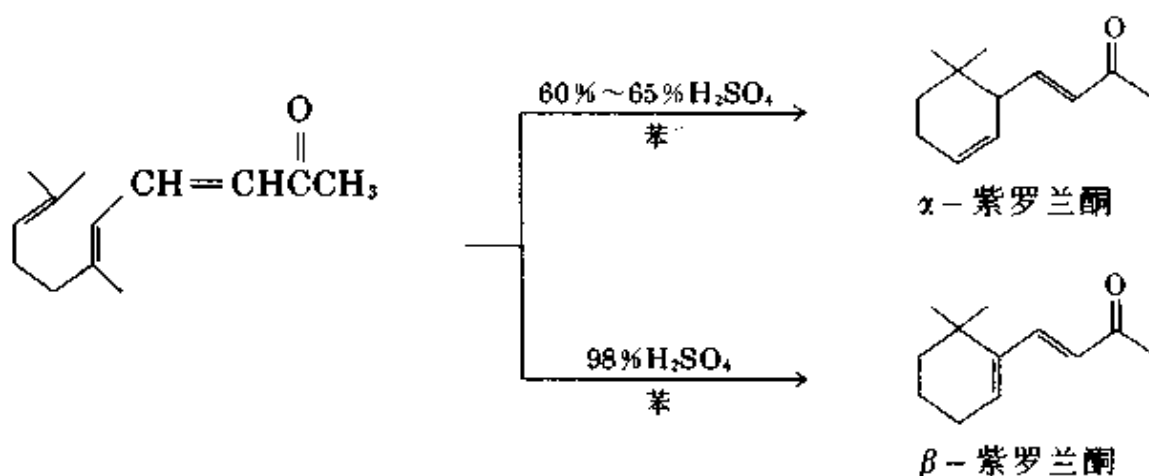


柠檬醛



假性紫罗兰酮

② 环化反应



以柠檬醛为原料合成紫罗兰酮的方法分为两个基本步骤，一是制备假性紫罗兰酮，二是假性紫罗兰酮环化制备紫罗兰酮。在环化反应中，环化剂硫酸的浓度，对产物中 α 、 β 异构体所占的比例产生影响。用浓硫酸作环化剂，得到以 β 异构体为主的产物，用浓度较低的硫酸作环化剂，得到以 α 异构体为主的产物。

(2) 原料及投料量(以 α -紫罗兰酮为主体)

① 缩合反应(质量份)

68%山苍子油	1	1.5%氢氧化钠	2
95%丙酮	2		

② 环化反应(质量份)

假性紫罗兰酮	1	苯	1.23
62%硫酸	1.5		

(3) 操作步骤

① 缩合反应 将山苍子油及丙酮、氢氧化钠、水混合于反应锅,在强烈搅拌下,升温至50°C,保持2h,然后升温至60°C,保持3.5h。静置0.5h,分去下层丙酮碱水。

在搅拌下加入稀醋酸,中和反应液呈酸性(用刚果红试纸检测)即停止搅拌。静置分层,上层油液经间接水蒸气蒸馏蒸出的丙酮与下层丙酮水溶液合并,处理后回用。

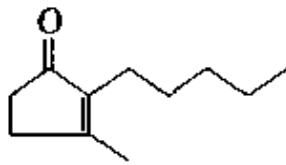
油状物经蒸馏,蒸出低沸点成分,残留锅内的为粗假性紫罗兰酮,要求其折射率 n_D^{20} 1.5150。再经真空分馏,即得折射率在 n_D^{20} 1.5295以上的假性紫罗兰酮,得率为65%。

② 环化反应 将62%硫酸置于反应锅内,加入苯,混合后冷却至20°C左右,缓慢加入假性紫罗兰酮,温度不超过29°C。加后继续搅拌30min,当温度升至36°C时,迅速加入1份碎冰块。当冰溶解后即分成上下两层。上层油液用水洗涤除去硫酸,下层水液用苯萃取,将苯萃取液与油液合并,然后用纯碱中和至碱性,再用醋酸中和至微酸性。

以水蒸气冲蒸除去溶剂,继续通蒸汽蒸出紫罗兰酮,从油水分离器分出的粗紫罗兰酮折射率为 n_D^{20} 1.500以上,得率约86%。

粗品经减压分馏,收集122~124°C(1 300Pa)馏分为正品,折射率为 n_D^{20} 1.5025~1.5030,得率78%。

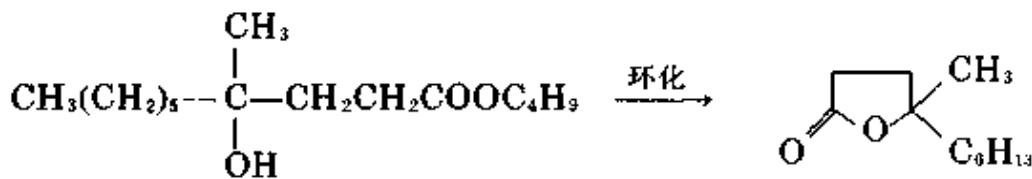
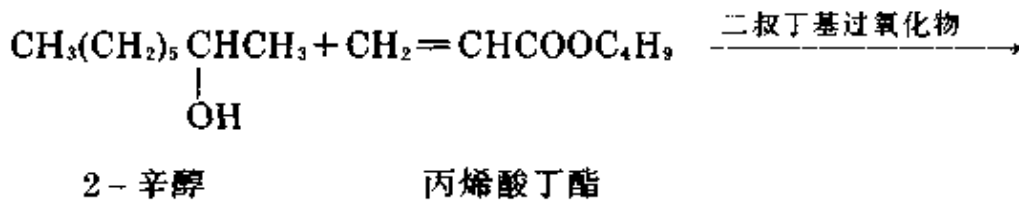
3. 二氢茉莉酮



学名：2-戊基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮。

(1) 反应原理 通过2-辛醇与丙烯酸丁酯进行游离基加成，先制备 γ -甲基- γ -癸内酯，然后经重排合成二氢茉莉酮。

① γ -甲基- γ -癸内酯的制备



② 二氢茉莉酮的制备



(2) 原料及投料量

① γ -甲基- γ -癸内酯的制备

2-辛醇(先加)	0.7mol	二叔丁基过氧化物	0.1mol
丙烯酸丁酯	1.0mol	2-辛醇(后加)	0.5mol

② 二氢茉莉酮的制备(质量份)

γ -甲基- γ -癸内酯	1	多聚磷酸	1.5
-----------------------------	---	------	-----

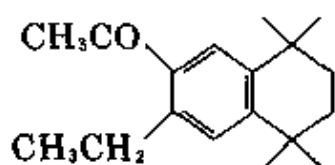
(3) 操作步骤

① γ -甲基- γ -癸内酯的制备

在装有搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的三口烧瓶内,先加入2-辛醇,加热并在搅拌下于7h内滴加丙烯酸丁酯、二叔丁基过氧化物及2-辛醇的混合物,加热至回流,加料完毕后,继续搅拌并回流1h,反应结束。冷却、减压分馏,先回收2-辛醇,再收集125~128°C(670Pa)的馏分,即 γ -甲基- γ -癸内酯,得率79.2%;折射率 n_D^{20} 1.4456;相对密度 d_4^{20} 0.948。

② 二氢茉莉酮的制备 在装有搅拌器、冷凝水、分水器和温度计的三口烧瓶内,加入 γ -甲基- γ -癸内酯和多聚磷酸,在搅拌下,加热至80°C,反应至脱水完毕,冷却,加水使多聚磷酸分解,用5%Na₂CO₃溶液和水洗三次,用无水硫酸钠干燥过夜,减压分馏,收集94~97°C(400Pa)馏分,即为二氢茉莉酮,收率80%;折射率 n_D^{20} 1.4780;相对密度 d_4^{20} 0.917。

4. 万山麝香

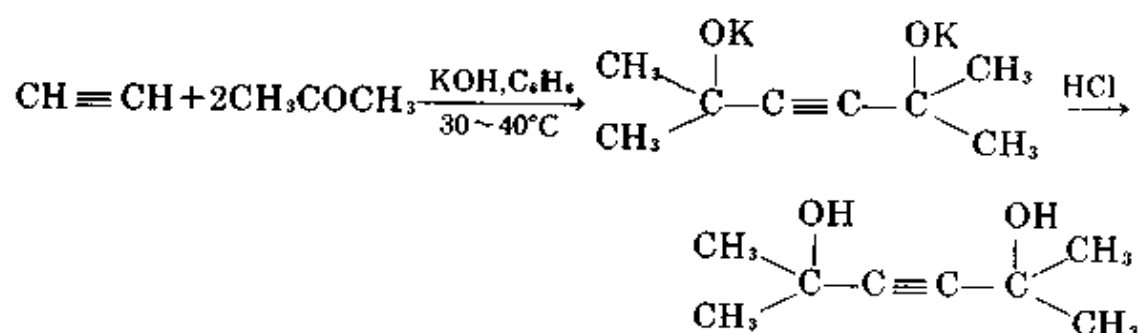


学名: 1,1,4,4-四甲基-6-乙基-7-乙酰基-1,2,3,4-四氢萘。

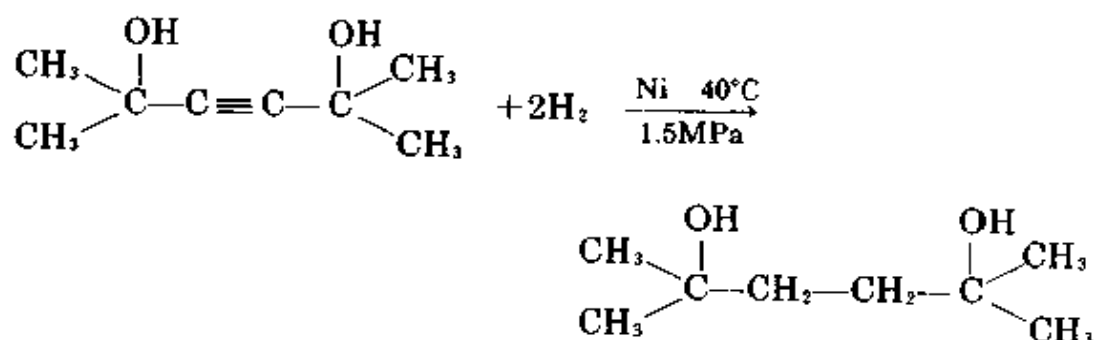
万山麝香属合成麝香品种之一,广泛用于化妆品香精中。合成麝香大体上分为两种,一是巨环麝香类,二是硝基麝香类。巨环麝香虽然具有香气接近天然麝香之优点,但合成工艺较为复杂,且成本昂贵。硝基麝香类香气难与天然麝香和巨环麝香相比,而且遇光极易变色。而万山麝香则具有巨环麝香之利,又无硝基麝香之弊,深受调香者的欢迎,尤其适用于白色加香产品中,如白色香皂等。

(1) 反应原理 万山麝香的合成分五步进行

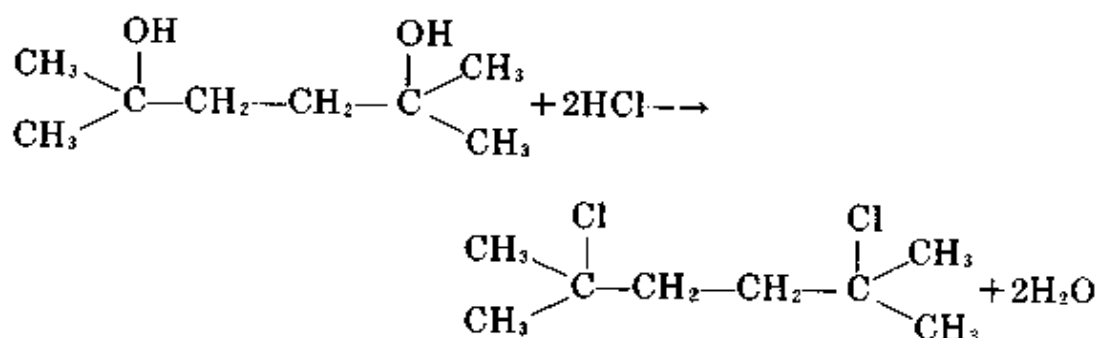
① 2,5-二甲基-2,5-二羟基-3-己炔的制备



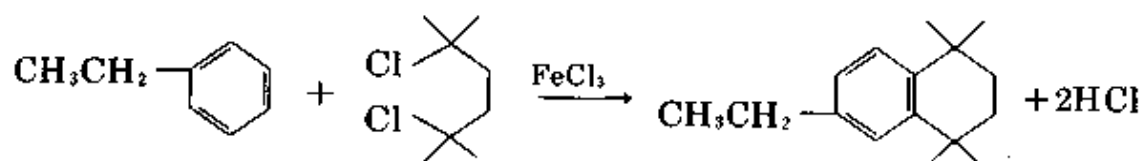
② 2,5-二甲基-2,5-己二醇的制备



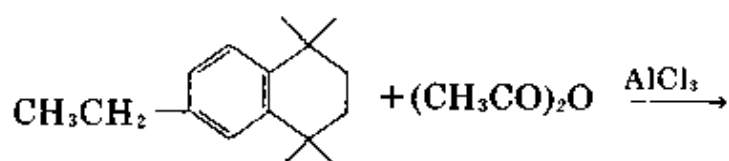
③ 2,5-二甲基-2,5-二氯己烷的制备

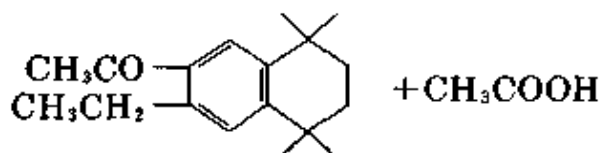


④ 1,1,4,4-四甲基-6-乙基-1,2,3,4-四氢萘的制备



⑤ 1,1,4,4-四甲基-6-乙基-7-乙酰基-1,2,3,4-四氢萘(万山麝香)的制备





(2) 原料及投料量

① 2,5-二甲基-2,5-二羟基-3-己炔的制备

乙炔(气体)	以50kPa压力通入	苯	160kg
丙酮	22kg	苛性钾	23kg

② 2,5-二甲基-2,5-己二醇的制备

炔二醇(上步反应所得)	18kg	雷尼镍	0.9kg
蒸馏水	42kg	氢气	以1.5MPa压力通入

③ 2,5-二甲基-2,5-二氯己烷的制备

己二醇	80kg	氯化氢	通入气体
乙基苯	200kg		

④ 1,1,4,4-四甲基-6-乙基-1,2,3,4-四氢萘的制备

乙基苯	30kg	三氯化铁(无水)	3kg
二氯己烷(乙基苯混合液)	前反应产物		

⑤ 万山麝香的制备

四氢萘	30kg	三氯化铝	52kg
醋酐	16kg	二氯乙烷	100kg

(3) 操作步骤

① 2,5-二甲基-2,5-二羟基-3-己炔的制备 先将苯和粉状苛性钾投入铁质反应器内,在搅拌下加热至30°C,通入乙炔气并放空,将空气除尽。再通入乙炔气,至乙炔气不能被吸收时,开始滴加丙酮。反应过程中有放热现象,需通冷水冷却,使温度控制在40°C以下。当乙炔气又不能吸收时,表明反应结束。反应液放置过夜,然后用盐酸酸化至pH值为6.8左右。除掉水分,进行蒸馏回收苯。放出剩余物,进行冷冻结晶,经甩滤所得固体为2,5-二甲基-2,5-二羟基-3-己炔,质量18~20kg,熔点94~95°C,沸点205~206°C(101kPa),密度

d_4^{20} 0.946。

② 2,5-二甲基-2,5-己二醇的制备 将上步反应所得的炔二醇加蒸馏水配成30%的水溶液,放入加氢反应器内,加雷尼镍,在1.5MPa氢气压力下,夹套内通入40°C水,加氢4~5h。反应结束后,过滤除去固体催化剂,滤液进行冷冻结晶,甩滤除去水分,得到固体2,5-二甲基-2,5-己二醇,熔点88.5~89°C,沸点214~215°C,密度 d_4^{20} 0.898。

③ 2,5-二甲基-2,5-二氯己烷的制备 按投料量将2,5-二甲基-2,5-己二醇和乙基苯溶剂投入反应锅内,开动搅拌器,控制温度在20°C,通入氯化氢气体约20h。当抽样测得含氯量在9%时为反应终点。用清水洗涤除去盐酸,油状物用无水氯化钙干燥,得到产物质量分数约为38.8%的混合物,其中的固体熔点为66~67°C。

④ 1,1,4,4-四甲基-6-乙基-1,2,3,4-四氢萘的制备 先在反应锅内加入乙基苯,冷却至0°C时,加入无水三氯化铁,反应温度控制在0~5°C,滴加前步反应产物,在2~3h内滴加完毕,反应需20h。当反应液中的含氯量在0.1%以下时,反应到达终点,出料后用水洗涤至中性为止,减压蒸馏回收乙基苯,收集90~100°C(400Pa)的馏分为1,1,4,4-四甲基-6-乙基-1,2,3,4-四氢萘。

⑤ 万山麝香的制备 将二氯乙烷和无水三氯化铝先投入反应锅内,开动搅拌器,控制温度在20°C,开始滴加醋酐和1,1,4,4-四甲基-6-乙基-1,2,3,4-四氢萘混合液,滴加时间约1.5h,维持在40°C反应20h,反应结束后出料进行水解,洗涤除去三氯化铝,蒸馏回收二氯乙烷,再真空分馏,收集135~150°C(400Pa)的馏分,油状物经冷却结晶、甩滤,得粗品万山麝香。

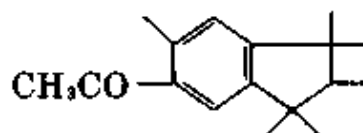
⑥ 精制 将上步反应得到的结晶物用乙醇作溶剂进行三次重结晶,可得凝固点为41°C,含酮量在95%以上的成品。

(4) 讨论

① 乙炔在苯、丙酮中具有一定的溶解度。

② 在乙炔的使用和运输中, 严禁使用铜器, 因为铜表面的氧化物与乙炔接触, 会生成黑色的乙炔铜, 该物质与任何固体物碰撞即引发起火, 它也能引起爆炸性混合气体着火。

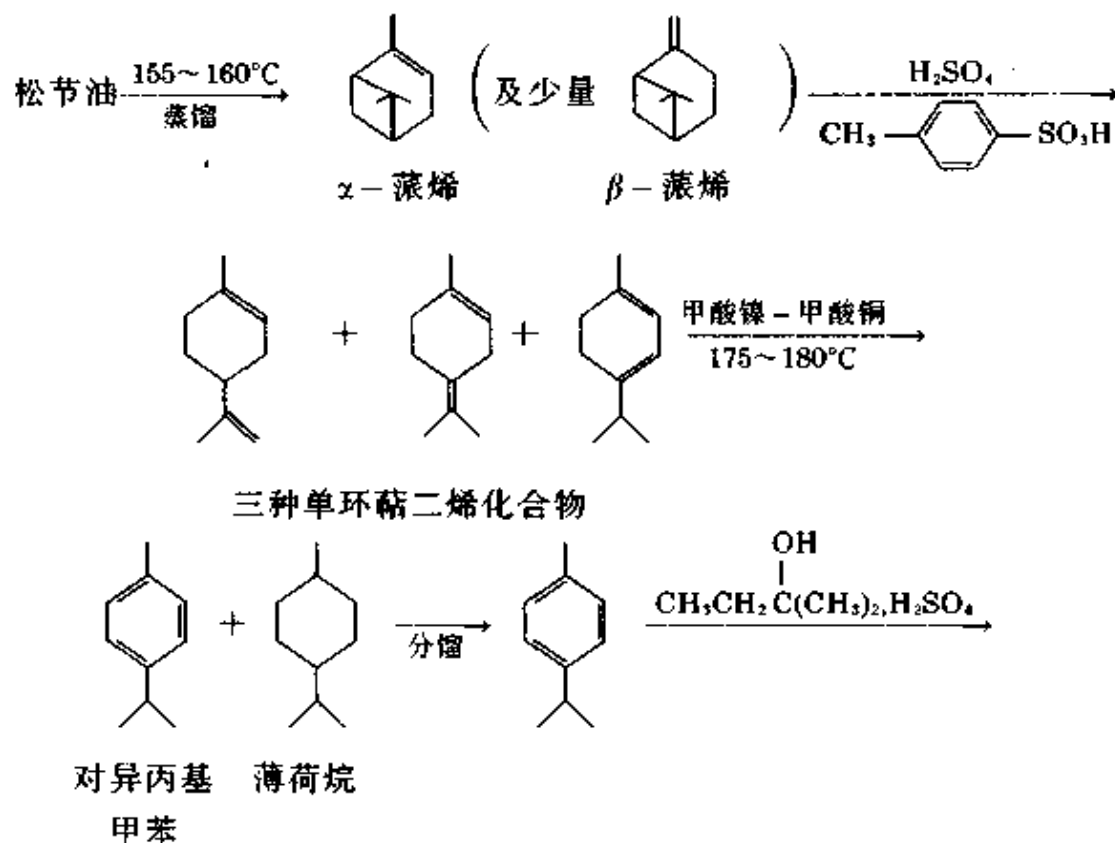
5. 芬檀麝香

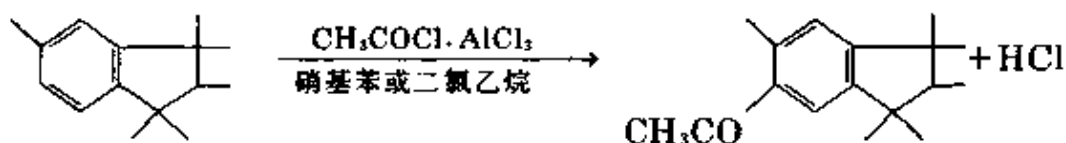


学名: 5-乙酰基-1,1,2,3,3,6-六甲基茛满

芬檀麝香又称芬特利(Phantolid), 属茛满类化合物, 其香气大大优于葵子麝香、酮麝香, 与十五内酯相仿, 带有干甜的木香。芬檀麝香与万山麝香共同的特点, 是对光和碱性物质特别稳定, 具有一定的抗氧化还原及耐高温性能。由于它的沸点较高, 蒸气压力很低, 在香精中是很好的定香剂。

(1) 反应原理 芬檀麝香是以松节油为原料, 经蒸馏得到 α -蒎烯, 再经化学反应制得。





(2) 原料及投料量

① 单环萜二烯的制备

α -蒎烯	500g	对甲苯磺酸	10g
25%硫酸(体积分数)	500g		

② 催化剂(甲酸镍-甲酸铜)的制备

碳酸铜	150g	85%甲酸	525ml
碳酸镍	150g		

③ 对异丙基甲苯的制备

单环萜二烯	600g	催化剂(甲酸镍-甲酸铜)	25g
-------	------	--------------	-----

④ 1,1,2,3,3,6-六甲基茛满的制备

对异丙基甲苯	500g	浓硫酸	1463g
叔戊醇	130g		

⑤ 芬檀麝香的制备

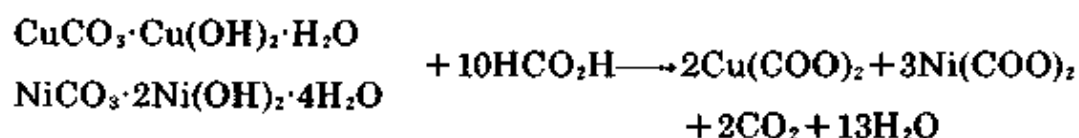
六甲基茛满产物	1kg	无水三氯化铝	0.75g
乙酰氯	0.55kg	二氯乙烷	3.5kg

(3) 操作步骤

① 单环萜二烯的制备 将松节油投入蒸馏锅内,加热进行分馏,收集155~160°C的馏分。

按投料量取 α -蒎烯投入三口烧瓶内,在搅拌下加入25%硫酸和对甲苯磺酸,然后逐渐升温至内温为90°C,剧烈搅拌6h。停止搅拌并冷却,分去下层酸液,上层油状物用水洗至中性。加入无水硫酸钠进行干燥,过滤后滤液在常压下分馏,收集170~180°C的馏分,得到350~400g单环萜二烯。

② 催化剂(甲酸镍-甲酸铜)的制备



取等质量碳酸铜、碳酸镍混合物，在搅拌下分批加入已放有400ml 85%甲酸的烧杯中，约加入固体混合物的2/3时，再加入125ml 85%甲酸，继续加入剩余的固体混合物，加完后用40ml蒸馏水洗涤烧杯壁和搅拌棒，再搅拌0.5h使反应完全，反应时间约1h，温度在40~65°C。

滤出沉淀物与清液，将清液进行浓缩后，与沉淀物合并放入烘箱内，控制温度在98~102°C烘干10h(在烘干过程中要经常研磨)，得535g催化剂，放入密闭干燥的容器内备用。

③ 对异丙基甲苯的制备 在三口烧瓶的中间口装电动搅拌器，两侧口分别安装油水分离器及冷凝管和温度计及二氧化碳(或氮气)通入管。将单环萜二烯投入烧瓶内，开动搅拌器，加入催化剂，通入二氧化碳(或氮气)，用油浴加热至150°C时，部分催化剂开始分解，颜色由浅蓝变为黑色。当温度达170~180°C时，催化剂全部分解，并有大量气体产生，回流也很剧烈。反应过程中应注意随时放出油水分离器内的水层。0.5h后反应趋于平稳，维持温度在175~180°C，充分搅拌，使催化剂与单环萜二烯很好地接触进行脱氢，在此温度下搅拌8h。反应结束后停止加热，降温至120°C左右时，停止通二氧化碳(或氮气)，继续冷却至室温后滤去催化剂(可再使用)，进行常压分馏，收集172.5~175°C的馏分为对异丙基甲苯和薄荷烷的混合物(反复分馏可提高对异丙基甲苯得率)，之后再收集175~176°C的馏分，得到对异丙基甲苯为主的产物，折射率 n_D^{20} 1.485；得率为40%。

④ 1,1,2,3,3,6-六甲基茛满的制备 在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗的三口烧瓶中加入浓硫酸，用冰盐浴将硫酸冷却至-10°C时，在剧烈搅拌下，滴入对异丙基甲苯和叔戊醇的混

合液,加入几滴混合液后,反应物呈现淡黄色,2h内加完混合液,慢慢升温至0°C,再搅拌0.5h,最后升温至5°C,再搅拌0.5h停止反应。将橙黄色或棕色反应物(颜色取决于对异丙基甲苯的纯度,若单环萜二烯量较多时,则反应物呈深棕色;若单环萜二烯含量较少,则反应物呈棕黄色)倒入分液漏斗,静置,分去下层棕色的硫酸液,上层反应物用5%氢氧化钠洗涤,然后用水洗至中性。

将油状液在常压下蒸馏,得到异戊烷24g(沸点28~30°C,折射率 n_D^{20} 1.3540)。剩余物在残压为2700Pa时,减压蒸馏回收未作用的对异丙基甲苯,之后在残压为670Pa时,收集100~105°C的馏分,该馏分为1,1,2,3,3,6-六甲基茛满。

⑤ 芬檀麝香的制备 在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗和冷凝器(冷凝器的顶端连接氯化氢气体吸收器)的5000ml三口烧瓶中,先投入二氯乙烷和无水三氯化铝,用冰水冷却至25°C以下,剧烈搅拌下,慢慢滴加1,1,2,3,3,6-六甲基茛满和乙酰氯的混合物,滴加时间约3h,温度控制在10°C。当无氯化氢气体排出后,再搅拌0.5h。停止反应,然后将反应液倒入冰水及浓盐酸中,剧烈搅拌0.5h,分解混合物,温度升至30°C左右,反应物由棕色逐渐变为蓝色,分去水层,生成物用水洗涤2次后,再用5%氢氧化钠溶液洗涤,最后用清水洗涤至中性。

常压蒸馏回收溶剂二氯乙烷,剩余物经减压分馏得粗制芬檀麝香。

用95%的乙醇为溶剂进行四次重结晶,得到白色固体成品1.65kg,熔点为58°C。

(4) 工艺流程图(见图6-11)

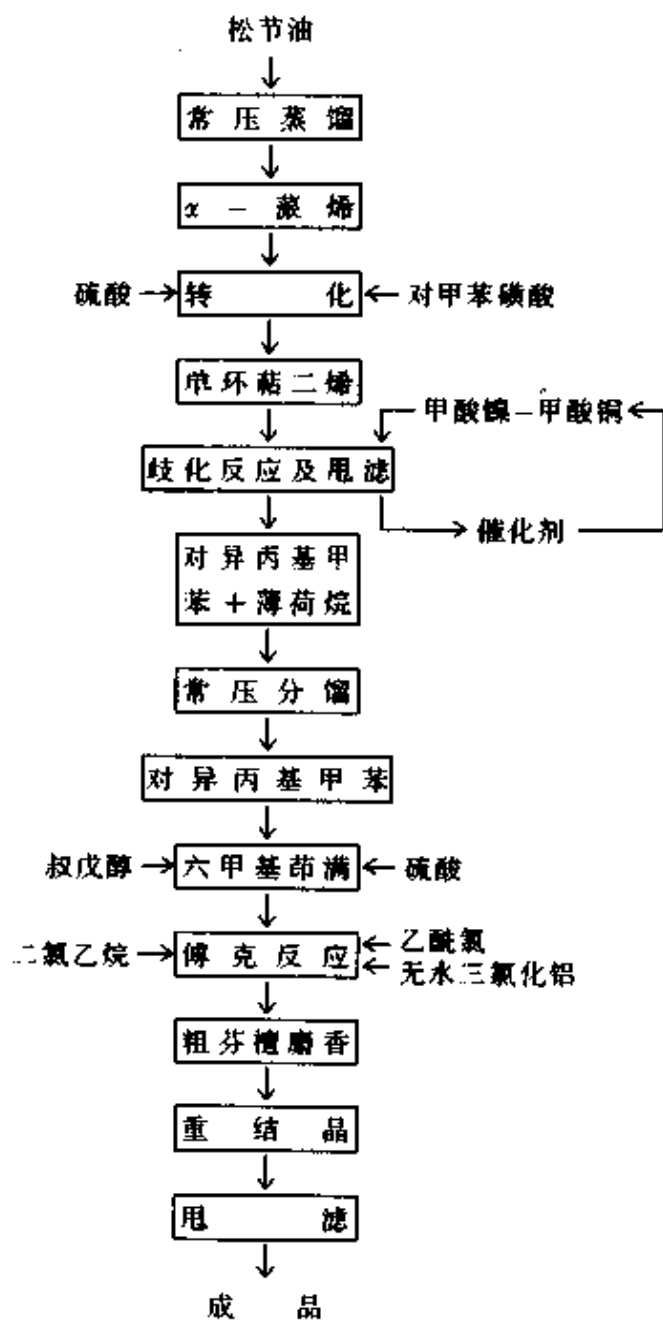
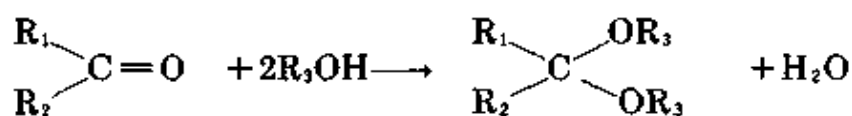
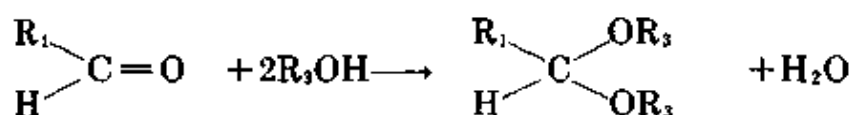


图 6-11 芬檀麝香生产工艺流程图

第四节 缩醛和缩酮类香料

一、概 述

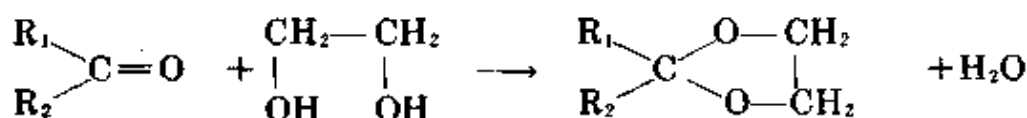
醛或酮与醇缩合得到的产物称为缩醛或缩酮。



如果醛或酮与多元醇缩合,则得到环状缩醛或缩酮。



2-烷基(R₁)-1,3-二氧茂烷

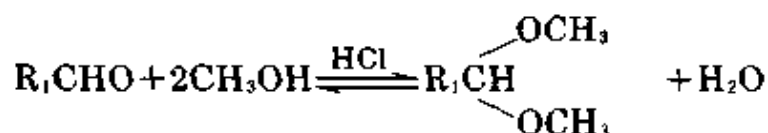


2-烷基(R₁)-2-烷基(R₂)-1,3-二氧茂烷

在制取缩醛或缩酮的方法中,最常用的有两种方法:

1. 醛与醇直接缩合

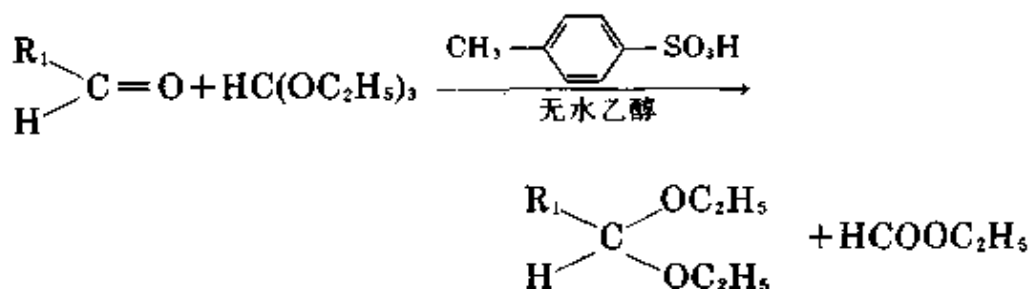
一般的低碳醇与醛缩合制得缩醛。

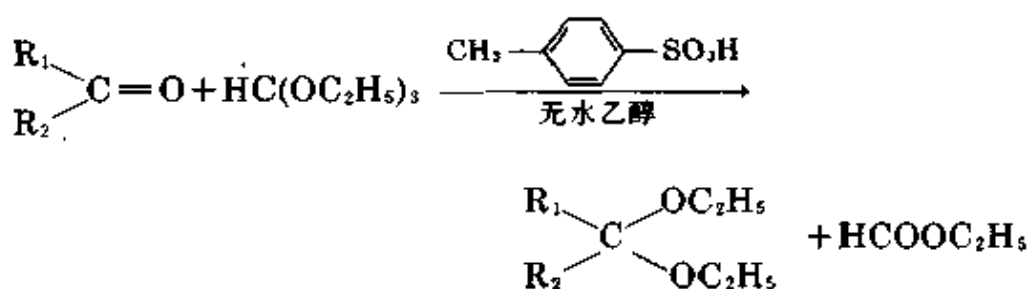


干燥氯化氢气体起催化作用。可用做催化剂的还有硫酸、磷酸、芳香族磺酸以及钙、铁、锡、铝的氯化物。

苯乙醛二甲缩醛、羟基香茅醛二甲缩醛等都是用此法制得的。

2. 醛、酮与原甲酸三乙酯(或原硅酸三乙酯)作用

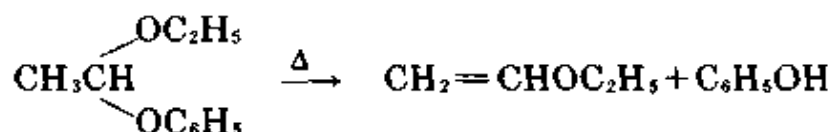




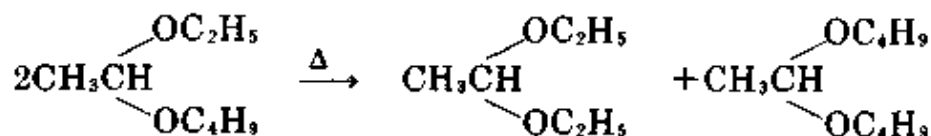
大多数缩酮用原甲酸三乙酯来制取。当醛与醇不能顺利生成缩醛时，可用原甲酸三乙酯制取缩醛。

缩醛、缩酮比相应的醛、酮更稳定。在有机合成中利用生成缩醛来保护醛基，使在化学变化时醛基保持不变，待反应结束后，在稀酸性溶液中水解恢复成醛基。在香精中使用缩醛是避免醛基被氧化变质。

烷基芳基混合缩醛在受热时能裂解为烯醚和苯酚类物质。



烷基混合缩醛在受热时能发生歧化反应。



烷基缩醛能发生醇解反应。

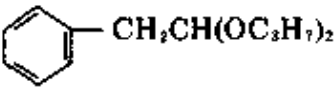
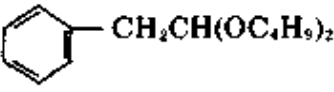
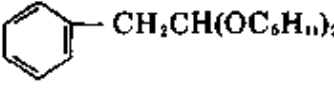
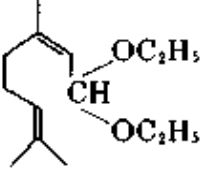
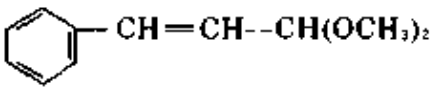
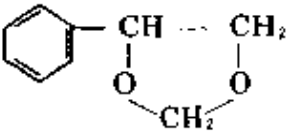
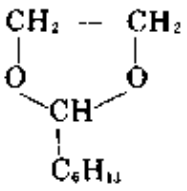
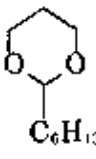


缩醛是无色液体，不溶于水，易溶于有机溶剂。缩醛对氧稳定，不会聚合，比相应的醛稳定。缩醛具有令人愉快的香气，不带相应醛的尖刺气息，而且变得和润了，深受调香人员欢迎。随着醛碳链内碳原子数增加，缩醛的稳定性减弱，香气也随之减弱。缩醛

能增强香水和花露水的稳定性,具有定香作用。

缩醛、缩酮广泛用于调配香水香精,在肥皂和化妆品香精中用做芳香剂。缩醛、缩酮的香气见表6-6。

表 6-6 部分缩醛、缩酮的香气

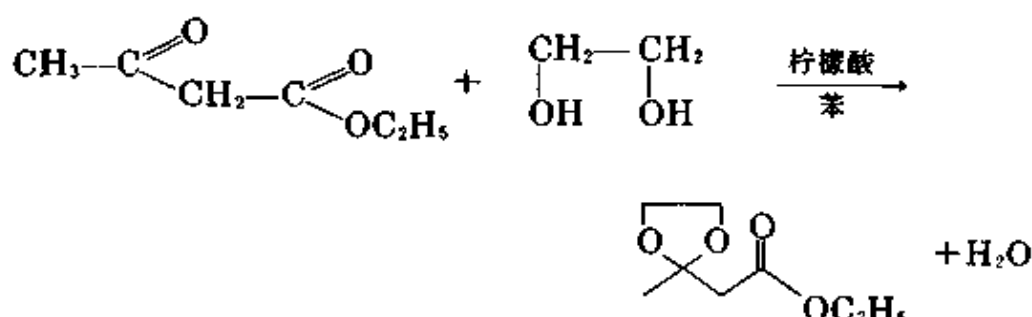
名 称	结 构	香 气
苯乙醛二丙缩醛		玫瑰香气
苯乙醛二丁缩醛		风信子和玫瑰香气
苯乙醛二戊缩醛		风信子香气
柠檬醛二乙缩醛		清新的柑橘香气
α,β -炔属醛二甲缩醛	$R-C \equiv C-CH(OCH_3)_2$	青香香气
桂醛二甲缩醛		肉桂桂皮香气
甲醛苯乙二醇缩醛		茉莉油香气
2-己基-1,3-二噁茂烷		花香和青香香气
2-己基-1,3-二噁烷		青香香气带茉莉香韵

(3) 操作步骤 在干燥反应器上安装搅拌器和回流冷凝器, 在回流冷凝器顶部安放装有无水氯化钙的干燥管。

按投料量将原料投入反应器, 搅拌均匀, 加热回流1.5h。冷却反应液, 加入少量无水碳酸钠, 使反应液显微碱性。蒸去乙醇。在残压为300~400Pa下减压蒸馏, 收集柠檬醛二乙缩醛, 得率为85%~92%。

2. 苹果酯的制取

(1) 反应原理 以柠檬酸为催化剂, 使乙酰乙酸乙酯与乙二醇反应。



(2) 原料及投料量(质量份)

乙酰乙酸乙酯(已蒸馏过)	130	苯	176
乙二醇	75	柠檬酸	2

(3) 操作步骤 在装有搅拌器的反应器上安放油水分离器, 在油水分离器上装回流冷凝器。

将原料按投料量投入反应器, 搅拌, 加热, 回流6h左右(至油水分离器内无水滴分出)。静置冷却反应液, 将冷却的反应液转移到分相器内, 用清水洗涤, 用5%碳酸钠溶液洗涤中和, 再用清水洗涤除去微量碱性物质, 得到油状液体。将油状液体在常压下蒸馏, 回收溶剂苯。在较高残压下减压蒸馏除去头子, 最后在残压为2300~2400Pa时减压蒸馏, 收集99.5~101℃的馏分, $n_D^{20} = 1.4326$, 即苹果酯产品。得率为60%。

第五节 酸类香料

一、概 述

酸类香料存在于大多数的食品中,如葡萄中含有酸类化合物达48种之多。国外食品香精的配方中,酸也是其香味成分。如黑麦面包——酮酸,糖蜜——苯乙酸。

另外,在一些天然花香及精油中也发现含有酸类香料。如橙花、玫瑰精油中含有苯乙酸;香叶油中含有29种游离酸。部分羧酸的香气见表6-7。

但由于大部分酸类化合物本身不具有很愉快的香气,在日用调香上作为主香原料的很少,只有极个别的直接用于调香,如苯乙酸、桂酸、乙酸、十四酸。但酸类化合物通常作为合成原料来制备调香上不可缺少的羧酸酯类化合物,故掌握酸类化合物的化学制备方法是很有必要的。

表 6-7 部分羧酸的香气

名 称	化学结构	香气特点
戊 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOH}$	缬草香
癸 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{COOH}$	椰子香
苯甲酸		香脂香

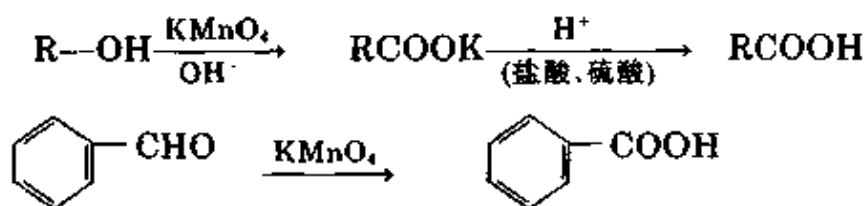
二、羧酸类化合物的一般制法

羧酸类化合物的制备方法很多,下面主要介绍几种常用的方法。

1. 氧化方法

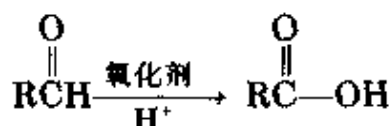
(1) 化学试剂氧化法 醇、醛、酮在氧化剂作用下可直接被氧化为羧酸。

① KMnO_4 氧化法



KMnO_4 主要用来将伯醇或醛化合物氧化为羧酸, 也可将芳香族及杂环化合物中脂肪族的侧链氧化为羧基, 反应结果生成相应的羧酸钾盐, 再用盐酸或硫酸酸化。使用 KMnO_4 必须在碱性介质中进行。

② CrO_3 (铬酸酐)及 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化法

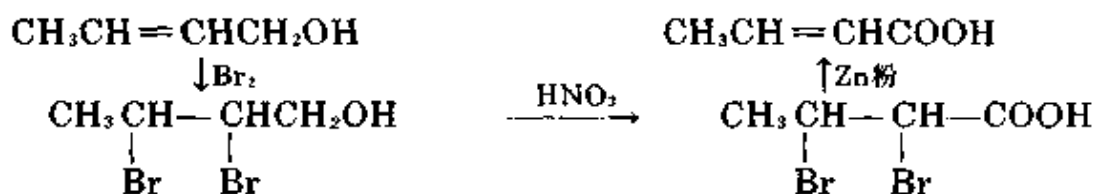


该类氧化剂主要用于氧化仲醇类化合物、羰基化合物以及芳香族侧链等。对于伯醇类化合物不适宜用此类氧化剂, 原因在于氧化过程中有副反应产物——酯、缩醛类化合物产生, 经水解前者生成相应的酸及原料醇, 而后者则得不到相应的酸及原料醇, 故该法不适宜于由伯醇氧化制羧酸。

③ HNO_3 氧化法 HNO_3 常用来作氧化剂制羧酸, 若在 HNO_3 中加入催化剂 V_2O_5 可以提高 HNO_3 氧化作用, 在使用 HNO_3 为氧化剂时, 若被氧化物为液体可不必用溶剂, 若是固体则需用醋酸、氯苯、硝基苯等对硝酸稳定的溶剂进行溶解再氧化。

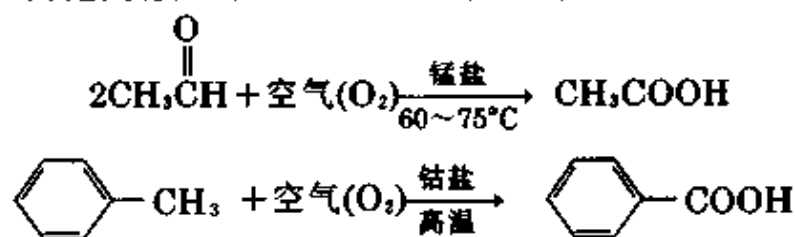
对于由不饱和醇制取羧酸, 为防止不饱和键在反应过程中受到破坏, 必须首先进行不饱和键的保护, 然后再进行氧化。

例如由巴豆醇制取巴豆酸:



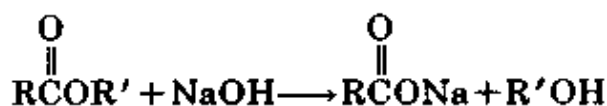
(2) 催化脱氢氧化法 该类方法的氧化剂为空气或氧气。能

使醛、烷烃氧化为酸。选锰盐、钴盐、铜盐等作催化剂。

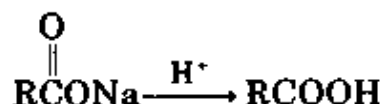


2. 水解方法

(1) 酯的水解 羧酸酯在酸性或碱性条件下均可水解,而在碱性条件下水解较完全,故在工业上常用此法制备羧酸,称之为皂化反应:



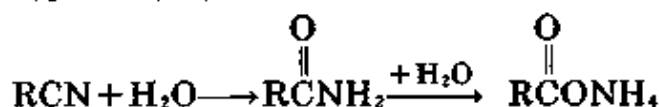
羧酸盐再经无机酸酸化后,即可游离出相应的羧酸。



(2) 腈的水解 腈的水解是制备脂肪酸、芳香酸和杂环酸的重要方法之一,该反应可在酸性也可在碱性条件下加热回流进行。

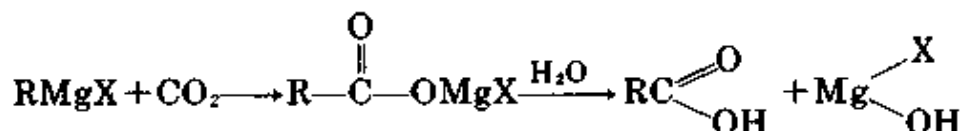


反应实质分为两步进行:先生成酰胺,然后再生成羧酸的铵盐。



易水解的腈化物,在水解过程中产生的酰胺一般不必分离,但当处理很难水解的腈时,则必须分离酰胺。

3. 金属有机化合物与二氧化碳作用



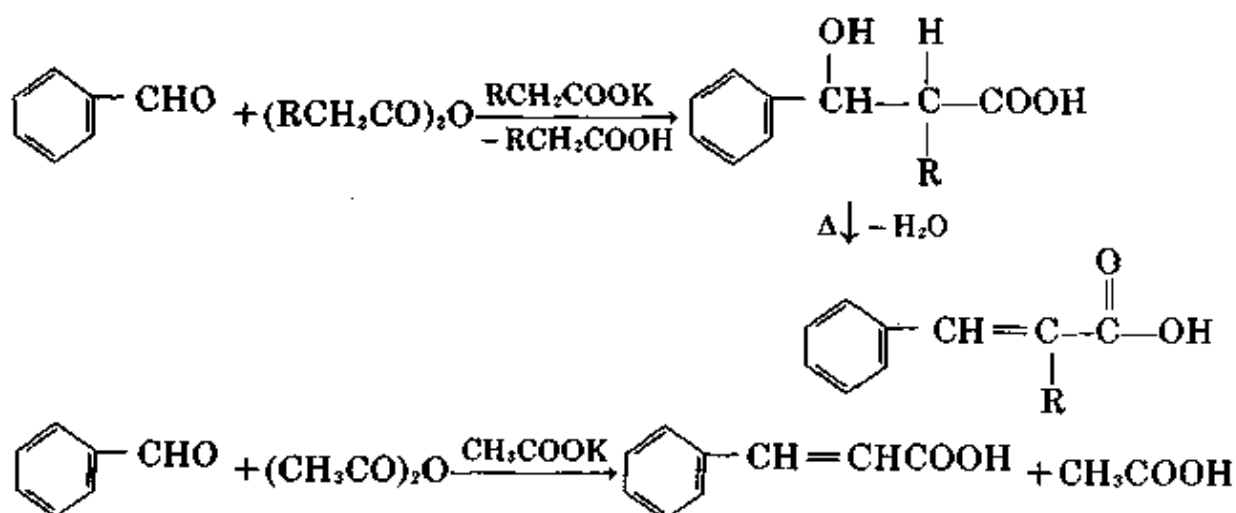
格氏试剂可以和 CO_2 起加成反应,水解后即生成增加一个碳原子的羧酸。

在制备过程中,一般将格氏试剂的乙醚溶液在冷却下通入 CO_2 ,此时应保持反应低温,或将格氏试剂倒入过量的干冰中。

4. 缩合反应

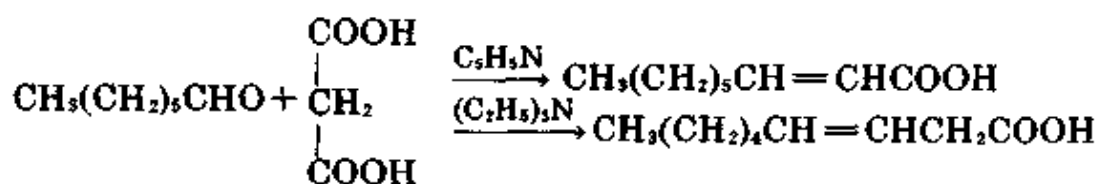
(1) 潘金(Penkin)反应 不含 α -H的芳香醛和酸酐在碱性催化剂(有机酸的钾盐、钠盐)作用下,发生类似羟醛缩合作用,生成 α, β -不饱和芳香酸的反应称Perkin反应。

该反应用途广,桂酸的制备常用此法。



(2) 克拿维纳盖尔(Knoevenagel)缩合反应 含羰基的化合物,特别是取代芳香醛或脂肪族醛类,在有机碱($\text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)作用下,能与含活泼亚甲基化合物(丙二酸或酯)发生缩合反应,生成 α, β -不饱和酸。这个反应称Knoevenagel反应。

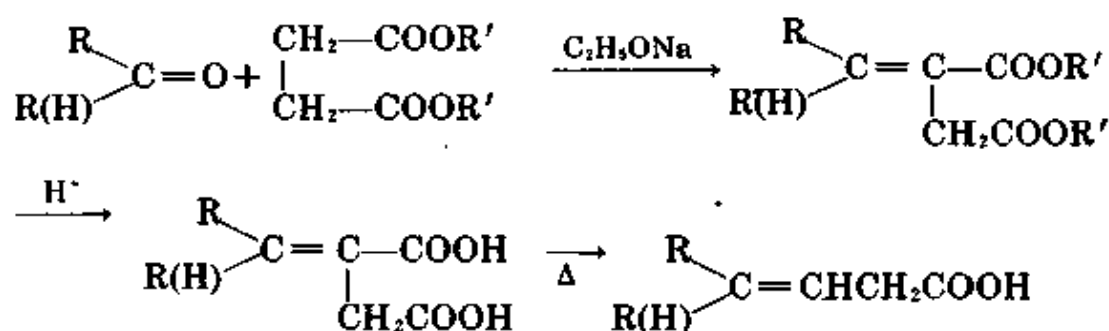
在反应过程中,催化剂不同,则反应产物不同:



在 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 作用下主要生成 α, β -不饱和酸,只有少量 β, γ -不饱和酸。

在 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 作用下主要生成 β, γ -不饱和酸,只有少量 α, β -不饱和酸。

(3) 斯笃白(Stobbe)反应 羰基化合物与丁二酸二乙酯在碱性条件下进行缩合反应,经加热脱水、水解及脱羧过程,最后生成 β, γ -不饱和酸的反应称Stobbe反应。

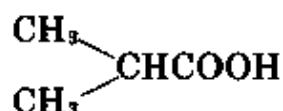


R'为乙基。

该反应可使原来的羰基化合物增加三个C原子,如羰基化合物是己醛时,经Stobbe反应可得到 β, γ -壬烯酸。

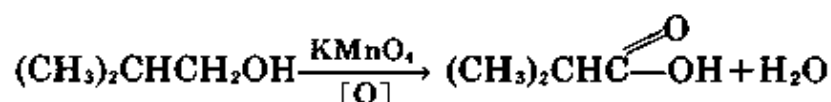
三、代表性羧酸的制取

1. 异丁酸



异丁酸也称2-甲基丙酸,为无色透明酸败油味的液体。

(1) 反应原理



(2) 原料及投料量

异丁醇	37.1g	10% Na ₂ CO ₃ 水溶液	100g
KMnO ₄	103g		

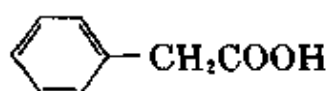
(3) 操作步骤 将异丁醇、10% Na₂CO₃水溶液置于一装有搅拌器、滴液漏斗和温度计的5L三口圆底烧瓶中,用冰水冷却烧瓶,然后激烈搅拌,在4~5h内滴加KMnO₄溶于2.5L水的溶液,使反应物的温度保持在10~15°C。滴加完毕,将反应物冷却至2°C,在室温下放置12h以上。氧化反应的终点可依据KMnO₄溶液退色来判断,否则必须继续搅拌至红色消失。

滤去二氧化锰沉淀,滤液在水泵减压下浓缩至约150ml。加入100g50% H₂SO₄,再用乙醚约3×40ml萃取,萃取液用无水MgSO₄

干燥。

干燥液经回收乙醚后，残留物再进行加热常压蒸馏，收集沸程为150~158°C的馏分，再进行重蒸馏，收集沸程为153~155°C的馏分。产品理论得率为73%~76%。

2. 苯乙酸

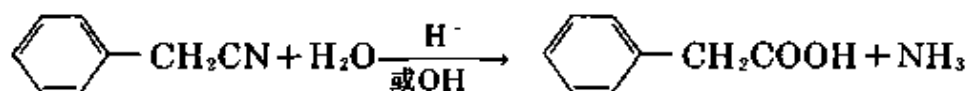


白色粉末状物质，具有强烈、持久、稍带不愉快的甜香，稀释后有灵猫香。微量可直接应用于一些中低档的皂用、化妆品用香精中，可作吶噪、灵猫香的代用品。在金合欢、桂花、玫瑰香型香精中常用。

(1) 反应原理

- ① 苯乙腈在酸性或碱性条件下水解。
- ② 苄基氯化镁与二氧化碳作用。
- ③ 催化还原法。

目前通常用苯乙腈在酸性或碱性条件下水解来制取苯乙酸：

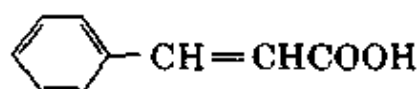


(2) 原料及投料量(质量份)

苯乙腈	1.51	硫酸	2.49
水	1		

(3) 操作步骤 在装有搅拌装置和回流冷凝器的反应器内，按投料量投入苯乙腈、水，然后在搅拌下加入硫酸，加热回流2~3h，待稍冷后在搅拌下用冷水稀释反应物，并冷却至室温。将析出的粗苯乙酸滤出，并经热水洗涤，再经熔化，去掉残余水分，最后进行减压蒸馏，收集132~134°C(930Pa)或142~144°C(1600Pa)的馏分，该产品放置后凝成固体，产量为理论产量的75%。

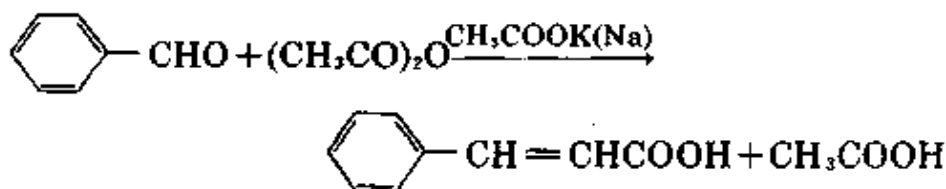
3. 桂酸



桂酸也称β-苯基丙烯酸。无色针状结晶，有淡甜气息。

桂酸一般用于化妆品香精和香水中作定香剂，也用做桂酸酯类的原料。

(1) 反应原理 工业上常用Perkin反应制备：



(2) 原料及投料量(质量份)

苯甲醛	1	碳酸钾	0.325
醋酐	1+0.75(1份作投料用， 0.75份滴加用)	回收醋酸	0.25

(3) 操作步骤 在装有分馏塔及冷凝装置的反应锅内，先投入工业用的干燥的 K_2CO_3 ，再投入回收的醋酸，然后加热至 120°C (反应锅夹套温度)，此时由于醋酸与碳酸钾相互作用产生了 CO_2 气体，待气体略减少后，将两个高位槽中的苯甲醛与醋酐分别投入，之后提高夹套温度至 $150\sim 160^\circ\text{C}$ ，而顶塔温度控制在低于 120°C 为宜。加热一定时间后，反应生成的醋酸开始被蒸出，当醋酸收集到0.45份时，开始滴加醋酐，滴加速度与蒸出速度相当，并必须注意塔顶的气相温度不应超过 120°C ，直至滴加完毕仍维持此温度。

当开始蒸不出醋酸时，表明整个反应已结束，此时提高夹套温度，使内温达 180°C 维持3h(此时回收的醋酐可作下次投料用)，之后停止反应待出料。

将上述生成物放入耐酸陶瓷缸内，在搅拌下加入稀氢氧化钠溶液，中和至 $\text{pH}=9$ 。再用水蒸气冲蒸，蒸除没有作用的苯甲醛。待溶液放置冷却后，抽滤至另一容器内，在搅拌下加入稀盐酸酸化。在此过程中有白色粉末状固体析出，当溶液的 $\text{pH}=6$ 时酸化结束。

甩滤上述固体，所得的固体物用清水冲洗数次，然后在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 的烘房内干燥(需翻动)，直至固体物有晶体感时，表示已达干燥要求。产品熔点为 $130\sim 134^\circ\text{C}$ 。

(4) 生产流程图(见图6-12)

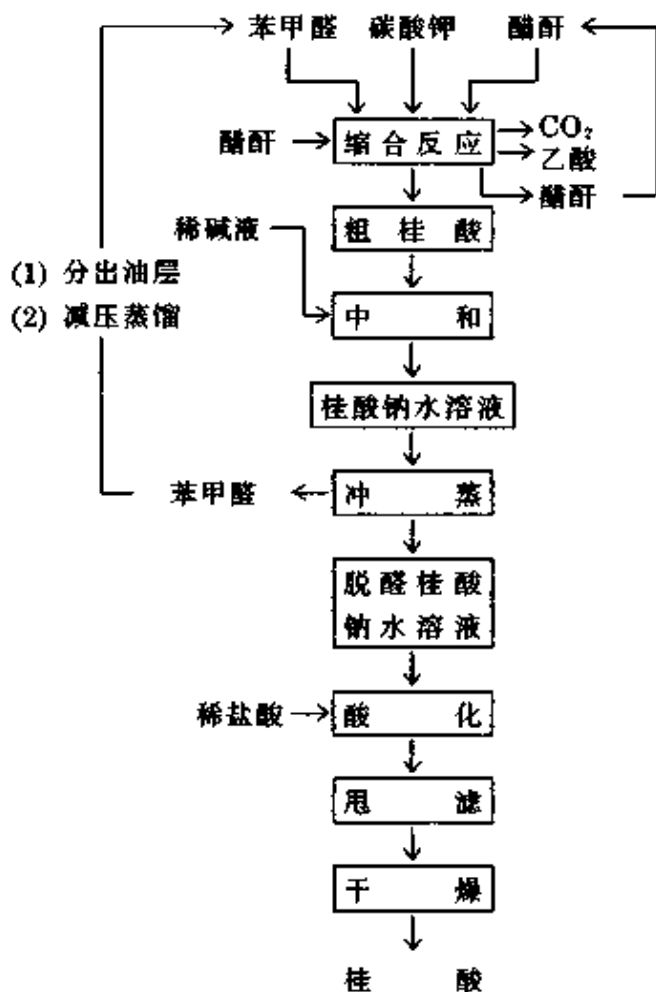


图 6-12 桂酸生产工艺流程图

第六节 羧酸酯类香料

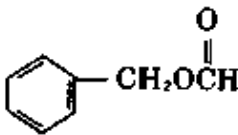
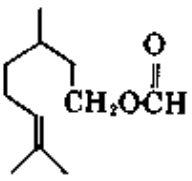
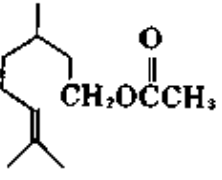
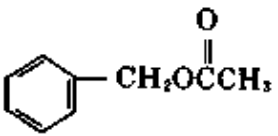
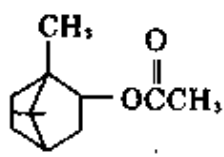
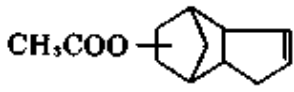
一、概 述

羧酸酯是羧酸和醇的失水产品。通式： $\text{RC}(=\text{O})\text{OR}'$ 。羧酸酯在食品工业中有特别重要的意义，它们可以使产品带有果子的香气。部分羧酸酯的香气见表6-8。

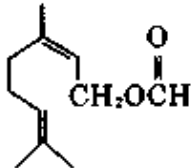
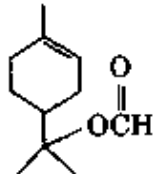
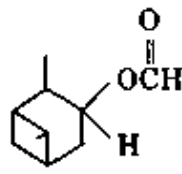
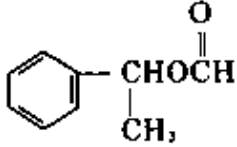
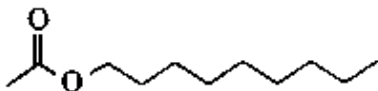
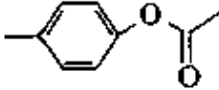
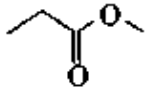
酯类也是天然精油中的组成成分，天然精油中的萜烯醇在天然产品中有的呈游离状态，有的呈各种酯类状态，因此任何天然

表 6-8

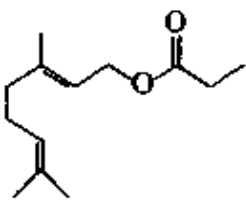
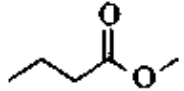
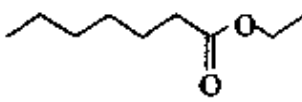
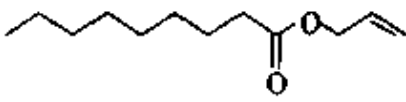
部分羧酸酯的香气

名 称	结 构	香 气
甲酸苄酯		清甜,似有果子,茉莉辛香气息
甲酸香茅酯		玫瑰、甜瓜、柠檬气
乙酸香茅酯		清香,果子气,香柠檬油气
乙酸苄酯		清带甜,水果气,茉莉花香
乙酸龙脑酯		青香和松叶气息
乙酸三环萜烯酯		花-木香气
巴豆酸己酯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	芹菜和巧克力香
甲酸乙酯	$\text{HC}=\text{O}$ OC_2H_5	辛辣香气,菠萝气
甲酸丙酯	$\text{HC}=\text{O}$ OC_3H_7	李果香,又苦又甜
甲酸丁酯	$\text{HC}=\text{O}$ $\text{OC}_4\text{H}_9(n)$	李子香叶

续表

名 称	结 构	香 气
甲酸异戊酯	$\text{HC}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OC}_5\text{H}_{11}(i)$	果香
甲酸辛酯	$\text{HC}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OC}_8\text{H}_{17}(n)$	果香, 玫瑰-柑橘香
甲酸橙花酯		甜, 青, 尖刺香气
甲酸松油酯		愉快香气, 柑橘香
甲酸龙脑酯		香气似乙酸龙脑酯
甲酸苏合香酯		含麝草, 梔子等木香
乙酸乙酯	$\text{CH}_3\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OCH}_2\text{CH}_3$	愉快果香
乙酸己酯	$\text{CH}_3\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OC}_6\text{H}_{13}(n)$	愉快果香, 梨苦甜味
乙酸壬酯		
乙酸对甲酚酯		强烈水仙花香气
丙酸甲酯		果香带老姆酒香

续表

名 称	结 构	香 气
丙酸香叶酯		果香似梨-菠萝
丁酸甲酯		苹果、香蕉、菠萝气
庚酸乙酯		白兰地酒香
壬酸烯丙酯		康康克、菠萝香气

精油中都有酯类。

由于酯类化合物大都具有宜人的芳香，也成为调配香精中不可缺少的香料。该类香料虽然在含香制品中不能赋予决定性的香气，但是能使香气加强、和润，也就是调香工作者所说的“圆和”，因此，在香水香精配方中都含有酯类香料。

酯类化合物的分子结构与其香气之间有着一定的关系，但到目前为止，尚无严格的规律可循，只能作出一些概括性结论。

(1) 脂肪族羧酸酯类 无论是高级或低级脂肪酸构成的酯都有气味，碳原子个数在10~15个高级脂肪酸的酯一般具有酸败油脂气，含碳原子个数在2~10的低级脂肪酸的酯大都具有芳香气息。如乙酸戊酯具有梨香，丁酸戊酯具有香蕉香，正戊酸异戊酯则具有苹果香。

由低级脂肪酸与萜烯醇所构成的酯一般具有花香及木香，如乙酸芳樟酯具有香柠檬油的香气，乙酸柏木酯则具有淡甜的木香气息，乙酸香叶酯有玫瑰、薰衣草香气。

(2) 芳香族羧酸酯类 芳香族羧酸酯类大都具有花香和木

香,如苯乙酸香叶酯具有依兰的香气,苯乙酸松香酯香气甜酸带松香气息。

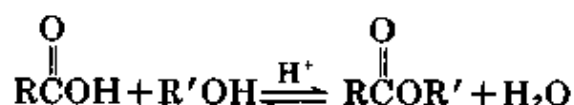
芳香族羧酸与芳香族醇所构成的酯,大多数香气淡薄,是很好的定香剂。主要是因为该类化合物大多数相对分子质量大,沸点较高,粘度大。如苯甲酸苄酯,沸点323~324°C,具有很微弱杏仁气息,是很好的定香剂。

(3) 烯属或炔属羧酸酯类 烯属羧酸酯类一般具有青香与甜香,如巴豆酸己酯则有芹菜和巧克力香气。炔属羧酸酯类具有令人愉快的花香气,如辛炔羧酸甲酯具有柔和的紫罗兰香气。

二、羧酸酯的一般制法

1. 直接酯化法

酸和醇在无机酸的作用下反应得到:



该酯化反应是可逆反应的典型例子之一。强酸的存在是加速反应进行。

平衡常数 $K = \frac{C_{\text{酯}} \cdot C_{\text{水}}}{C_{\text{酸}} \cdot C_{\text{醇}}}$, 为了提高酯的产率, 必须使反应尽量向

右方进行, 从平衡常数计算式可看出, 在4种物质组成的反应体系中, 若一物质的浓度有变化, 平衡状态即有变动, 可考虑增加反应物的浓度, 或将生成物中的水除去以达到破坏平衡的目的, 使反应朝有利于酯化方向移动, 从而提高酯的得率。一般具体采用如下几种方法:

(1) 共沸法 目前工业上生产酯时, 常采用三元共沸点混合物的方法, 即在反应体系中外加苯或甲苯与生成物的水和反应物中的乙醇形成共沸物, 沸点为64~66°C, 100°C以下, 就可蒸出水。经油水分分离器, 上层为苯或甲苯, 下层为水, 积累到一定程度将水

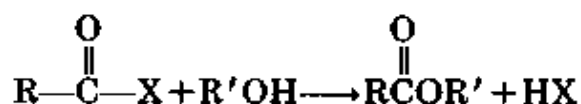
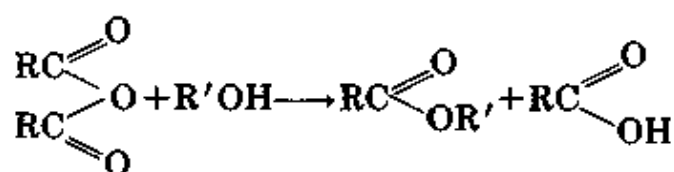
分去, 苯或甲苯可循环使用, 直至将反应生成的水全部带出为止, 以使酯化反应完全。

(2) 加入过量的反应物——醇或酸 增加醇和酸的浓度, 可以改变反应达到平衡时的反应物和产物的组成。在工业生产中, 常常要选择最适当的原料比例, 以最低的成本, 来得到最高的产率。

酯化反应常用的催化剂有硫酸、盐酸、苯磺酸、对甲基苯磺酸及阳离子交换树脂等。工业上常用价格便宜且对设备腐蚀较小的硫酸。但当反应物是仲醇或叔醇时, 由于硫酸能使这些醇失水成烯烃, 常选用直接通氯化氢气体为好。

2. 酰化法

用酸酐或酰氯与醇直接作用而制取酯的方法称酰化法。

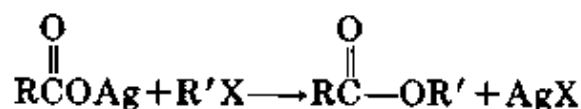


可以看出, 醇或酚分子中的羟基上的氢原子被酰基($\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{RC}}-$)取代生成了酯, 因此, 该反应称酰化反应。

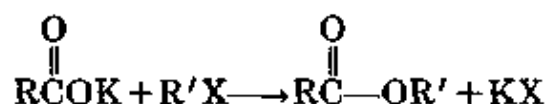
由于酰化反应是不可逆的, 产量比较高, 也可用来制备难于用直接酯化法得到的羧酸酯, 如乙酸芳樟酯、乙酸柏木酯及苯乙酸对甲酚酯均采用此法生产。

3. 羧酸盐与卤代烃作用

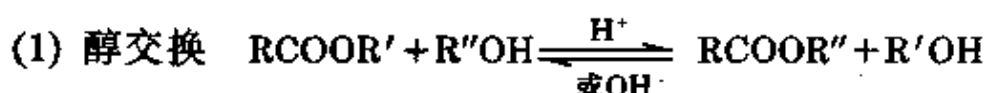
当直接酯化困难, 或者卤代物比较容易获得时, 在香料工业可用此法:



或:



4. 交换反应



酯中的OR'被另一个醇的OR''置换,称醇交换。反应在酸或碱催化下进行。常用的酸为无水氯化氢、硫酸或对甲基苯磺酸等;碱为金属钠的醇盐、纯碱(干燥及粉末状)。

由于该反应也是可逆反应,为使反应向右进行,常将作为反应物的醇过量,或将反应产生的醇除掉,即用一个低沸点醇的酯转化为高沸点醇的酯,以便使反应逐步交换出来的醇蒸除,从而达到醇交换反应完全。

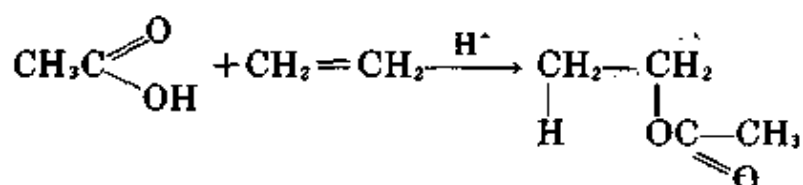


酯中的OR'被另一个酯的OR'''置换,产生两种新的酯的反应称酯交换。

如邻氨基苯甲酸芳樟酯的制备,就是采用酯交换进行的。

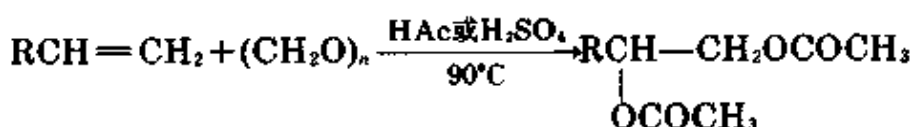
总之,在香料合成中,当某些酯不能采用直接酯化或酰化法制备时,可采用醇交换或酯交换方法制得。尤其对含有双键化合物的醇,采用此法更为有利。

5. 羧酸与烯烃的加成反应



羧酸酯可由羧酸与烯烃进行加成反应制得。强的羧酸较易与烯烃加成成酯,弱的羧酸只有在强酸的催化作用下,才能与烯烃加成。

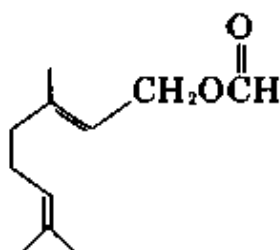
6. 泼林斯(Prins)反应



在酸性条件下，烯烃与甲醛缩合后得到酯的反应称Prins反应。若反应在不同的酸性介质中进行，得到不同的产物。目前国外生产的“茉莉酯”香料混合物就是采用的该法。

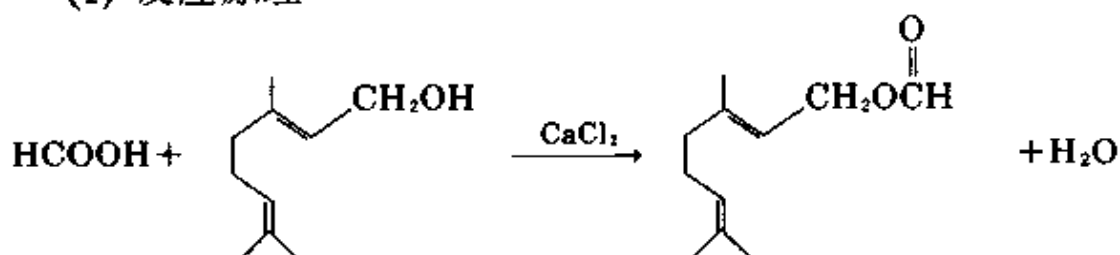
三、代表性羧酸酯的制取

1. 甲酸香叶酯



淡黄色液体，新鲜玫瑰香气，气息较刺激。可用于玫瑰、橙花、薰衣草等香型香精中。用量适当时，与橙叶油能很好调和。

(1) 反应原理

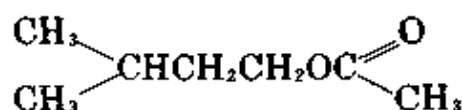


(2) 原料及投料量

香叶醇 100kg 无水氯化钙 7kg+3kg+3kg
甲 酸 30kg+10kg+10kg

(3) 操作步骤 在耐酸反应器内，先投入香叶醇及7kg无水CaCl₂，30kg甲酸，于室温下搅拌反应过夜。然后分去下层酸水，再补加10kg甲酸，3kgCaCl₂，而后使其搅拌反应过夜，再分去下层酸水后，补加10kg甲酸，3kgCaCl₂，过夜后进行中和、洗涤、干燥，即得甲酸香叶酯。

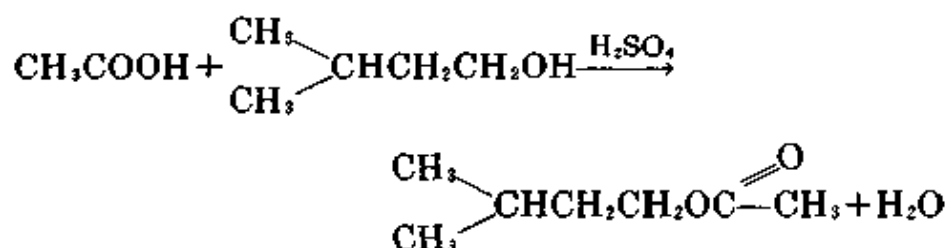
2. 乙酸异戊酯



乙酸异戊酯具有强烈的香蕉生梨香气, 俗称香蕉水。

主要应用于食品香精, 也可微量用于化妆品、皂用香精, 以提调香气。

(1) 反应原理



(2) 原料及投料量

异戊醇(128~132°C馏分)	240kg	冰醋酸(工业品)	320kg
含量>95%		浓硫酸(98%)	32kg

(3) 操作步骤

① 酯化反应 在900L的反应锅内, 加入大部分异戊醇及冰醋酸, 硫酸由反应锅的加料口加入, 最后将剩余的异戊醇加入(作为清洗管道用)。原料加毕, 先开冷却水, 然后以蒸汽加热, 使酯化反应回流, 直至反应产生的水出尽后即油水分离器内不再有水滴滴下降时, 且酯化液温已达140°C以上, 即为达到酯化反应终点, 原来的加热蒸汽立即换为冷水, 使酯化液的温度降至60~70°C, 移至下道工序。

② 中和与洗涤 在洗涤锅内先放入150kg清水, 再加入上道工序的酯化液, 搅拌0.5h, 静置洗涤液, 待分层后弃去下层水。上层油状液体, 用5%~7%浓度的Na₂CO₃水溶液进行中和至pH=7~8, 再静置分去废液, 油状液体再用清水洗涤一二次, 即得中性的粗乙酸异戊酯, 含酯量≥97%。

③ 精制 将已得粗乙酸异戊酯经常压分馏, 收集138~

142°C的馏分为产品。前馏液收集后复蒸还可得到一定数量的正
品。

(4) 生产流程图(见图6-13)

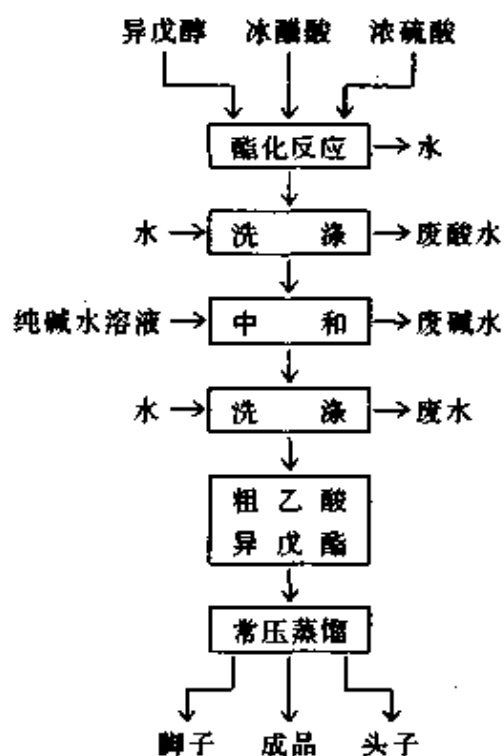
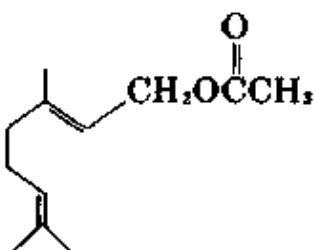


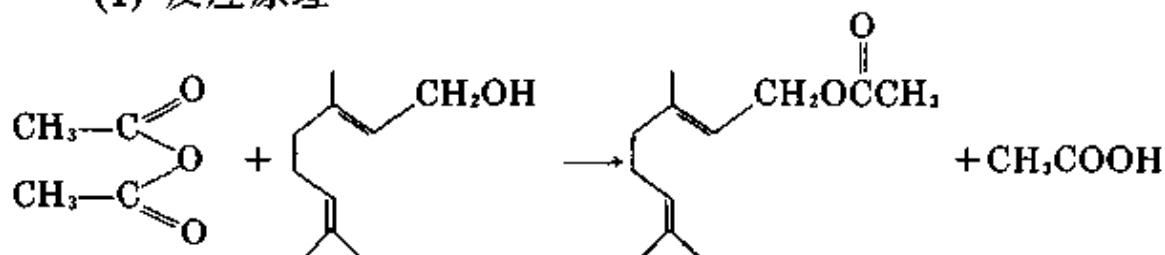
图 6-13 乙酸异戊酯生产工艺流程图

3. 乙酸香叶酯



无色液体, 香气清甜, 比甲酸香叶酯平和, 有似玫瑰、薰衣草
的香气, 用途同甲酸香叶酯, 但用量可增多。

(1) 反应原理

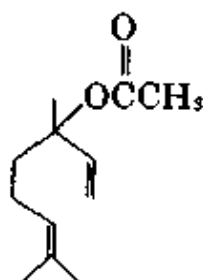


(2) 反应及投料量

醋酐	15kg	纯碱	0.15kg
香叶醇	15kg		

(3) 操作步骤 在装有搅拌装置的反应锅内,按投料量分别加入醋酐、香叶醇、纯碱,不断搅拌,并保持反应温度95℃,反应4h,然后中和,洗涤,最后经硫酸镁干燥,即得产品。

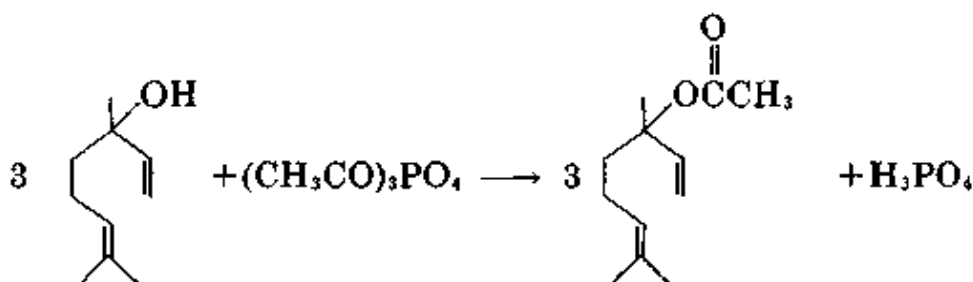
4. 乙酸芳樟酯



无色或微黄色液体。香气有似香柠檬油、薰衣草油香气,花香,是茉莉、依兰、紫丁香、古龙型香精常用香料之一。

(1) 反应原理 由于芳樟醇是萜烯类叔醇化合物,因此不能用普通的一般酯化法来制取乙酸芳樟酯。若用乙酰化反应制取,也很困难,因芳樟醇容易脱水环化而生成脂肪族和环状萜烯类碳氢化合物。当芳樟醇受醋酸或醋酐作用时,有异构化现象,主要异构化为香叶醇或松油醇,因此所得的酯为乙酸芳樟酯、乙酸香叶酯和乙酸松油酯等的混合物。

为减少上述副反应的发生,人们对乙酸芳樟酯的制备作了很多研究。现在香料工业上基本采用冷法制备乙酸芳樟酯,该法含酯量高,香气纯正。



其中 $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{PO}_4$ 称为复合体催化剂:



芳樟醇与复合体催化剂作用后,释出的磷酸立即与醋酐结合,重新形成复合体,这样就得到了乙酰化后的产物——乙酸芳樟酯。

(2) 原料及投料量(质量份)

醋酐	90	} 制 $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{PO}_4$
磷酸(密度 $1.17\text{g}/\text{cm}^3$)	10	
芳樟醇	100	} 乙酰化阶段
醋酐	76	
$(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{PO}_4$	4.5	

(3) 操作步骤



① 制 $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{PO}_4$ 取醋酐、磷酸均匀混合,放置24h后可使用。

② 乙酰化阶段 按投料量将芳樟醇、醋酐分别投入带有搅拌器的反应锅内,混合后,加入复合体催化剂,连续搅拌并冷却,反应温度维持在 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 。作用24h后,先用清水洗涤2~3次,再用10%的食盐水洗涤至石蕊试纸呈中性,分去水后再用无水 Na_2SO_4 干燥,可得粗乙酸芳樟酯,含酯量70%~72%。 n_D^{20} 为1.461, d_4^{20} 0.904。再经减压分馏精制得乙酸芳樟酯产品。

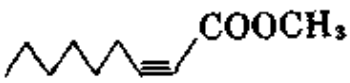
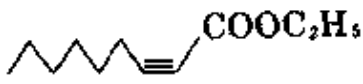


5. 炔属羧酸酯

炔属羧酸酯类香料具有极强的青香,紫罗兰香气。常用的几种见表6-9。

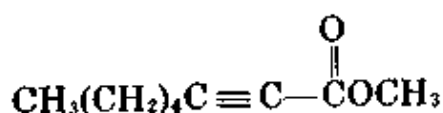
表 6-9 几种常用的炔属羧酸酯

名 称	结 构 式	香 气
庚炔羧酸甲酯	 COOCH_3	特强青香,香气粗,价格便宜
庚炔羧酸乙酯	 COOC_2H_5	较甲酯柔和,更像紫罗兰,强度强

续表

名称	结构式	香气
辛炔羧酸甲酯		强烈优雅青香, 紫罗兰香, 可代替庚炔羧酸酯类
辛炔羧酸乙酯		香气较甲酯柔和、优美, 用于高级香精配方
癸炔羧酸甲酯		柔和的紫罗兰气, 带腐葵底香
癸炔羧酸乙酯		炔酸酯中最难得的一种, 具有低级同系物所没有的清香和葵子麝香气

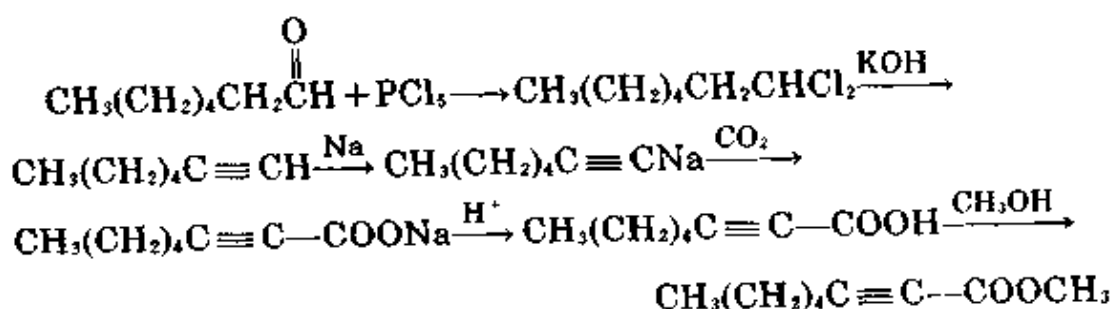
最常用的是庚炔羧酸甲酯:



无色或淡黄色液体, 强烈的青香, 特别是浓度高时有强烈的辛辣气息。经过稀释浓度很低时有清新、持久的紫罗兰叶香气。能赋予加香产品“青气”风味, 一般用量在1%以下。

该产品目前都是通过合成方法制得, 在自然界还未曾发现。

(1) 反应原理 目前制备庚炔羧酸甲酯方法很多, 但各有优缺点, 在香料工业, 以醛为原料的路线使用较多, 在此我们只介绍此种方法:



(2) 操作步骤

① 庚醛的提纯 庚醛是蓖麻油酸甲酯热裂产物之一, 但所得的庚醛纯度低, 应提纯, 否则进行卤化反应时, 五氯化磷的消耗

量过大,而且成品质量也将受到影响。提纯方法如下:

称取80gNaHCO₃,80gNa₂SO₃置于三角瓶中,加入100ml水,在摇荡下使其溶解,并过滤之。取其滤液倒入圆底烧瓶中,由于此加成反应是放热的,故在瓶外需用冰进行冷却,然后在搅拌下将100g庚醛逐渐加入,温度一般不超过5°C,同时随着反应进行,由于结晶生成而使合成物渐渐趋于稠厚状态,待庚醛全部加完后,总的搅拌时间在2~3h,并在加成物上加一定量的苯(因加成物为稠厚状态,不易抽气过滤,并有一些杂质被吸附着)。至加成物呈稀糊状为止,搅拌后即抽气过滤,得固体加成物,待其中的苯挥发及干燥后称重(约为150g)。

取加成物60g,加上120g无水碳酸钠,于1000ml圆底烧瓶内进行水蒸气蒸馏,可得到纯度为90%以上的庚醛24g。

② 二氯庚烷的制备 在装有搅拌装置的干燥的三口烧瓶内投入184g PCl₅,然后将已提纯的庚醛100g通过滴液漏斗。要逐渐加入,必要时需在瓶外进行冷却,使内温不超过35°C,此时加料时间约45min。之后将温度升高至75~80°C,在不断搅拌下反应1.5h。然后冷却至室温,在通风橱内倾入盛有冰块的水中进行搅拌,注意此时有大量氯化氢气体逸出,并放出大量热,如果冷却不够可能引起冲溢现象。然后,用稀碱水(20%碱液)将油层洗去酸性。再用饱和热盐水洗涤数次使呈中性,用水蒸气蒸馏法进行提纯,可得粗二氯庚烷103g(理论产率的70%),为无色透明液体。 $n_D^{20}1.4432$, $d_4^{20}1.0047$ 。

③ 1-庚炔的制备 1-庚炔的制备是整个制备过程最复杂、最关键的一步。

该步反应是在铁制容器中进行,并配有铁质搅拌棒及分馏柱,容器中盛有干燥的KOH200g,二氯庚烷100g,混合后静置过夜,第二天一边搅拌,一边加热至200°C。此时1-庚炔随着反应的进行而逐渐蒸出,蒸气温度约90~105°C,反应时间共3h左右,得含炔量55%~62%的粗制品47g,再在维格化分馏管分馏,使炔含

量提高到80%以上。

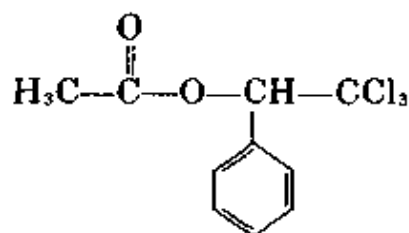
④ 庚炔钠及庚炔羧酸的制备 在干燥三口烧瓶中加入洁净的二甲苯300g及新轧成的钠丝20g。在室温下逐渐滴入上述所得的1-庚炔100g,加完后静置18h,混合物中放热现象使混合物温度提高到80~90°C,再在90~100°C时加热4h,此时可能还有少量游离钠存在。将全部反应物移入细长的玻璃容器内,用一支有烧结玻璃的洗气头作为通气管,通入干燥的CO₂气体,连续通入21~30h,反应结束,所得庚炔羧酸钠盐即呈白色固体悬浮瓶中,为了使残留的金属钠先分解,先注入少量75%的C₂H₅OH,经确定已无金属钠存在后,再加入少量清水使沉淀全部溶解,分出的水层用水蒸气冲蒸片刻,以除去其中夹杂的溶剂及未反应的碳氢化合物,然后在5°C左右用25%左右的硫酸(约38g)进行酸化,此时有棕黄色的庚炔羧酸析出,用清水洗去残留的硫酸,得量约70g。

⑤ 酯化反应 该步反应可按一般直接酯化反应进行。

投料配比(质量比)庚炔羧酸:甲醇:硫酸=10:20:1

按投料配比将上述原料投入反应锅内,加热回流9~10h,然后蒸去过量的甲醇。用Na₂CO₃水溶液中和之,再用清水洗涤油层,然后将油层进行减压蒸馏,得庚炔羧酸甲酯,含酯量96%以上,理论得率约为71%。香气符合要求。

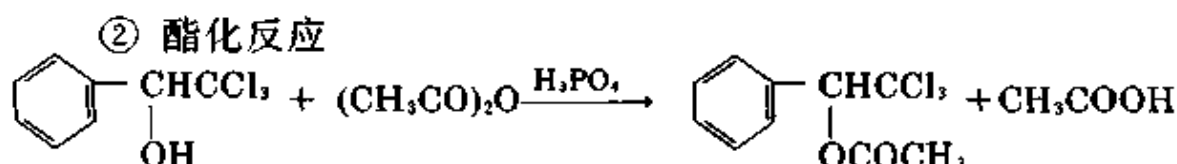
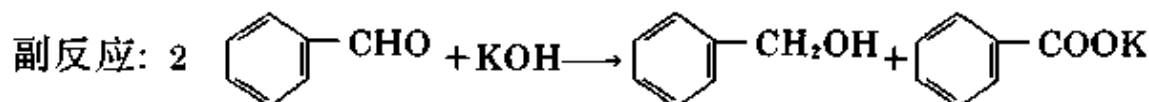
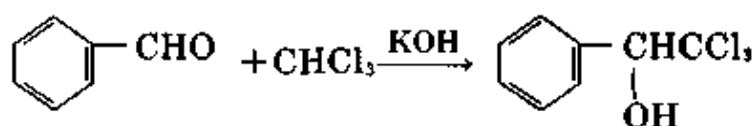
6. 结晶玫瑰



也称乙酸三氯甲基苯原酯,白色晶体,具有淡甜气,适用于化妆品、皂用香精,以及需体现玫瑰甜香的香精,留香持久,是很好的定香剂。

(1) 反应原理

① 三氯甲基苯原醇制备



(2) 原料及投料量

加成阶段: 苯甲醛(醛含量 $\geq 95\%$, 酸值 ≤ 5)	68kg
氯仿(工业品)	128kg
苛性钾(工业品, 含量 $\geq 85\%$)干燥粉末状	38kg
酯化阶段(质量份): 三氯甲基苯原醇(粗品)	1
醋酐(工业品, 含量 $\geq 97\%$)	0.6
磷酸(工业品, 含量 $\geq 85\%$)	0.006

市售苛性钾颗粒较大, 需在晴天用万用磨粉机打成粉末, 且存入密闭铁桶以防吸湿。需要注意的是, 为防止苛性钾粉末溅入眼睛, 必须戴好防护用品。

(3) 操作步骤

① 加成阶段——制取三氯甲基苯原醇 先按投料量将苯甲醛、氯仿投入不锈钢反应锅内, 夹层通冷冻盐水冷却, 锅内液温 10°C 以下时, 开始分批加入粉末状苛性钾。控制反应锅内温度不超过 20°C , 最好在 $10\sim 15^\circ\text{C}$ 。

苛性钾加入有放热现象, 需分批加入:

第一批约 3h, 每小时加 5kg 左右(分 3~4 次加, 每次加 1~1.5kg)。

第二批约 3h, 每小时加 3kg 左右(分 4~5 次加入, 每次加 0.6~0.8kg)。

第三批约4~5h,每小时加2kg左右。此阶段反应较为剧烈,要分多次加入,每次加0.25~0.5kg。

第四批约2~3h,将剩余的苛性钾按反应情况分批加入。在本阶段,反应温度维持在15~20°C。

苛性钾粉末加完后,继续使温度在20~30°C,搅拌2h,反应完毕后,加入50kg冷水,待液温降低时,在搅拌下出料。

② 中和与洗涤阶段 在耐酸缸中先加入100kg水,在搅拌下将加成液加入,待静置分层后,上层碱水溶液抽出,另行处理回收苯甲醛,下层的油状液再加100kg清水洗涤一次,静置分层后,上层水溶液抽出弃去,下层油状物再加50kg清水,并在不断搅拌下加入醋酸以中和至水溶液的pH为6~7时为止。静置分层后弃去上层的水溶液,洗净后的加成物混合液得量为160~165kg。

③ 氯仿和苯甲醛的回收 在反应锅内加入上述所得加成物混合液,然后加热,使内温达80~100°C,蒸出氯仿,直至无氯仿气息为止。而后提高内温至100~110°C,蒸出苯甲醛。至所得油状物 $n_D^{20}=1.5580$ 时,则到回收苯甲醛的终点。

④ 粗三氯甲基苯原醇的制备 将上述回收了氯仿、苯甲醛以后的残留加成物,冷却至内温100°C以下,放料,并分去水,趁热用滤布进行减压抽滤,以除去杂质。滤出粗的三氯甲基苯原醇,为淡棕色粘稠液。 $n_D^{20}=1.562$ 左右。

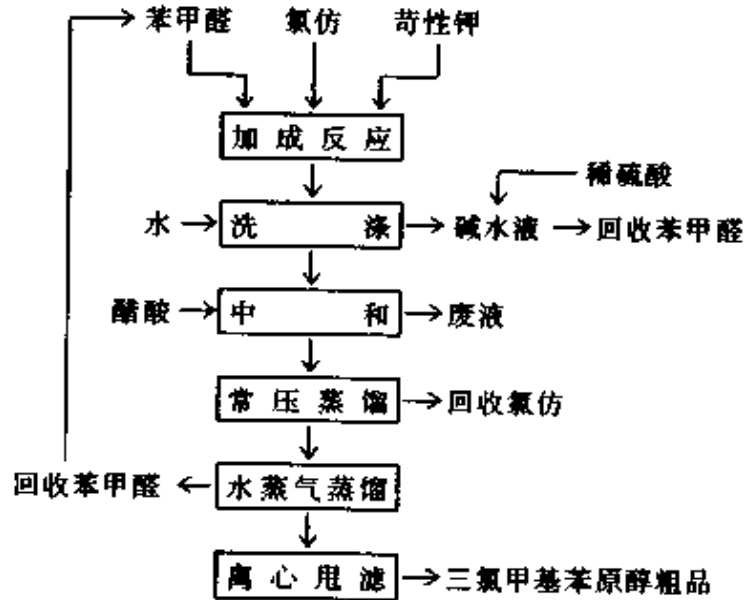
⑤ 酯化反应 先将三氯甲基苯原醇投入干燥的反应缸内,再加醋酐,搅拌下加磷酸,由于该反应速度快,液温上升至120~125°C,故在缸上加盖,以免醋酸蒸发外溢。再不断地剧烈搅拌,使反应温度逐渐下降至室温。大的结晶体沿缸壁析出,待结晶充分析出后,将缸中母液吸出,缸内晶体即为粗的结晶玫瑰。

⑥ 重结晶 将上述粗结晶玫瑰用乙醇浸湿洗涤后,再在离心机上甩滤,并用乙醇淋洗,除去醋酸,甩干后将结晶体加热熔化(内温90°C以上),并趁热过滤,滤液直接流入等量的乙醇中,边搅拌边析出细结晶,冷却至室温后,再离心甩滤,用乙醇淋洗,直至

洗液呈中性为止。将结晶甩干后，置于60°C的烘箱中烘干，需8h左右。

(4) 工艺流程图(见图6-14)

加成阶段:



酯化反应阶段:

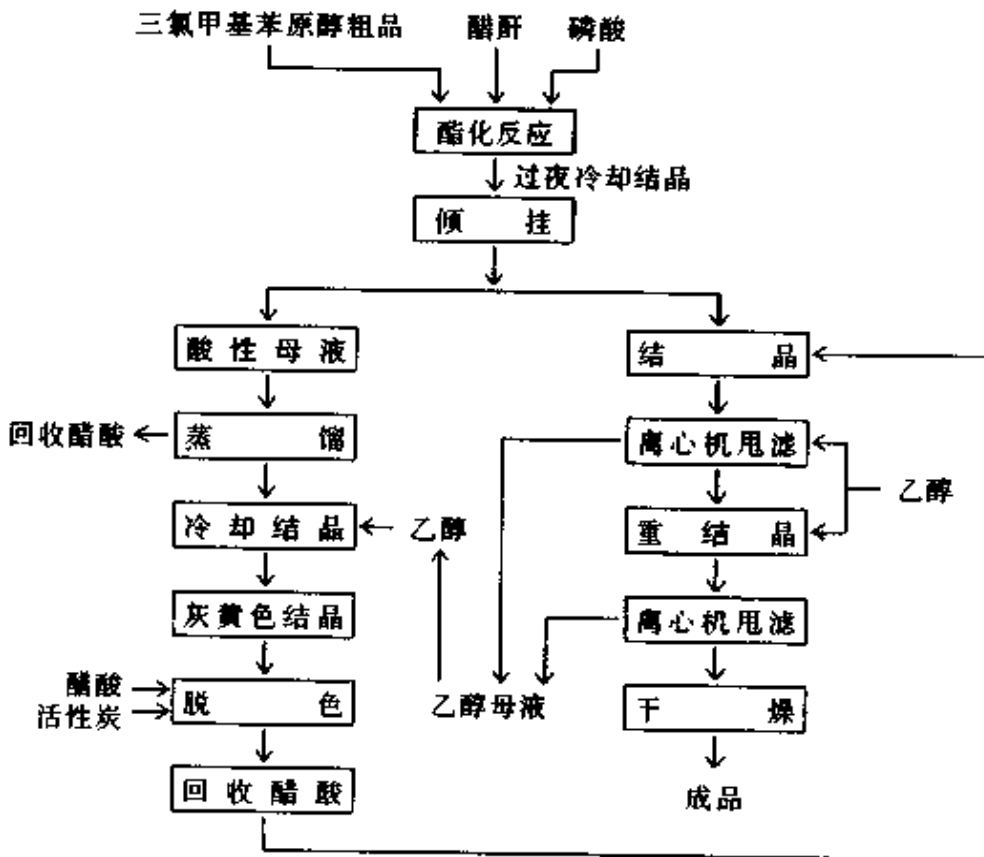
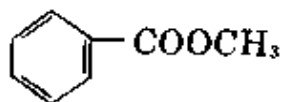
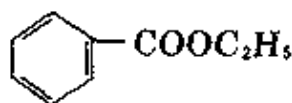


图 6-14 结晶玫瑰生产工艺流程图

7. 苯甲酸甲酯与苯甲酸乙酯



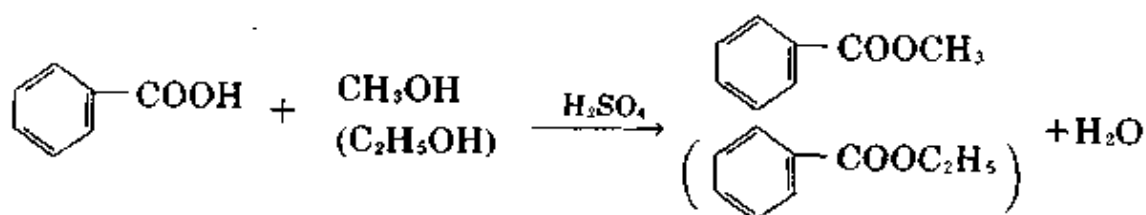
苯甲酸甲酯



苯甲酸乙酯

苯甲酸甲酯与苯甲酸乙酯均为无色或淡黄色液体,香气相似,均有冬青、卡南加油气息,甲酯香气更浓郁,乙酯略甜,二者均可微量用于皂用等香精中。

(1) 反应原理



(2) 原料及投料量

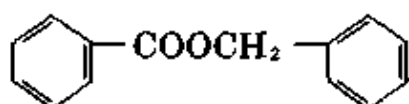
	苯甲酸甲酯	苯甲酸乙酯
苯甲酸	50kg(白色结晶)	50kg(白色结晶)
甲醇	70kg(>98%,无臭)	
乙醇		75kg(≥95%)
硫酸	5kg(98%)	5kg(98%)

(3) 操作步骤 于酯化锅内按投料量加入苯甲酸及甲醇(或乙醇),加入浓硫酸,注意在加硫酸时必须在充分搅拌下进行,搅匀后开始加热,反应温度控制在115~120°C,充分回流5h,然后蒸出,回收多余的甲醇(或乙醇)。

此时酯化锅内液体分两层,上层为苯甲酸甲酯(或乙酯),下层为废酸水,分出上层,先用温水洗一次,除去酸液,再用Na₂CO₃水溶液中和至pH=8~9为止。油层再用清水洗涤至中性,分去水层,即得苯甲酸甲酯(或乙酯)的粗品。

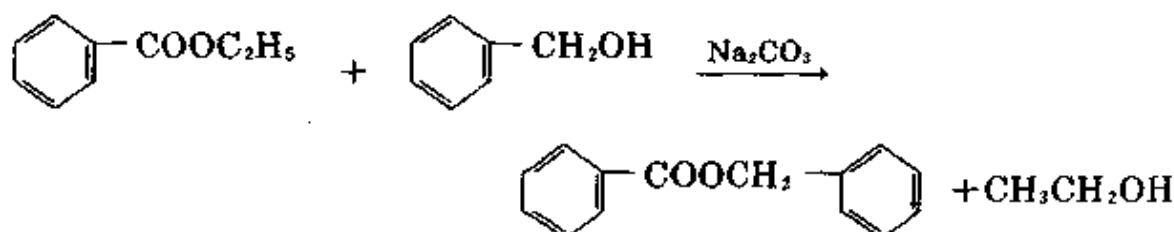
再将粗品进行减压蒸馏,收集83°C(1 500Pa,苯甲酸甲酯)和87°C(1 300Pa,苯甲酸乙酯)的馏分产品。

8. 苯甲酸苄酯



无色的液体或结晶，极弱的香脂气、杏仁气。可在各种香精中作定香剂。由于其香气极弱，也可作溶剂，特别是用做硝基麝香的溶剂。

(1) 反应原理

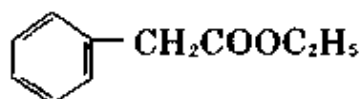


(2) 原料及投料量(质量份)

苯甲酸乙酯	1	无水粉末 Na_2CO_3	0.04
苯甲醇(无水)	2		

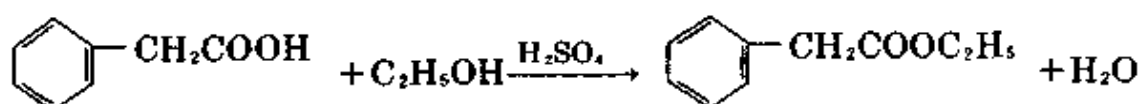
(3) 操作步骤 先将无水苯甲醇投入真空蒸馏锅内，再投入苯甲酸乙酯、碳酸钠，常压下加热，乙醇不断被蒸出。从蒸出的乙醇量可以知道反应进行程度，当乙醇蒸出量达理论计算量时，进行减压蒸馏，在1300~2000Pa下将最后的一些乙醇和过量的苯甲醇蒸出。待蒸完，停止加热并解除真空，待蒸馏锅稍冷却出料，然后用热水洗涤除去 Na_2CO_3 ，至油状物呈中性，分去水分，再将粗苯甲酸苄酯进行减压蒸馏，收集183~184°C(2000Pa)的馏分，得率80%。

9. 苯乙酸乙酯

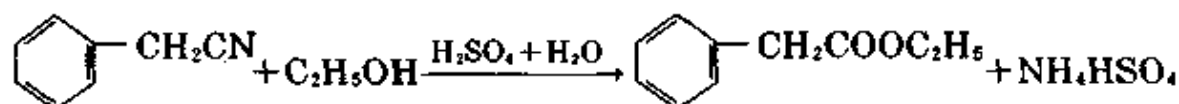


无色液体，具有甜蜜的玫瑰花香。用于白玫瑰、橙花、烟草等香精中。

苯乙酸乙酯可用直接酯化法制得：

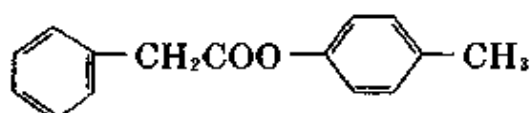


也可用醇解法制得:



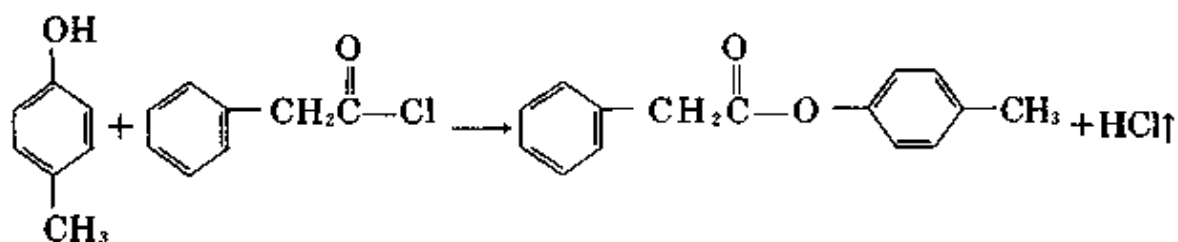
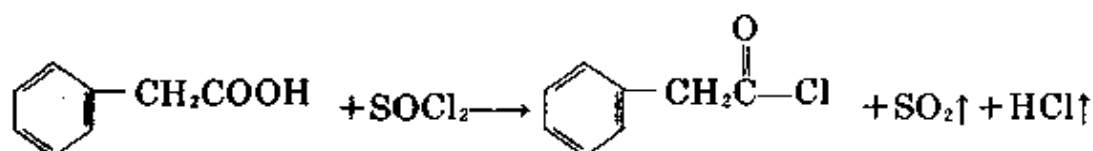
由于苯乙酸是从氰化苄水解而得,故苯乙酸乙酯可直接从氰化苄经醇解制得,可简化制备工艺,香料工业目前均采用此法。

10. 苯乙酸对甲苯酚酯



白色结晶,具有愉快的水仙花香,有很好的定香效果。忍冬、月下香、依兰、东方型等香精常用之。

(1) 反应原理



(2) 原料及投料量(质量份)

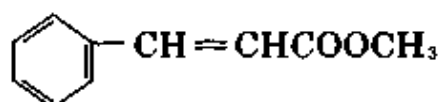
苯乙酸	65	亚硫酸氯	60
对甲苯酚	52		

(3) 操作步骤 在干燥的耐酸搪瓷锅内投入苯乙酸,在减压下加热至40°C进行脱水,水脱尽后,解除真空,冷却。在搅拌下滴

加亚硫酸氯, 滴加2h, 产生的氯化氢气体用水来吸收, 至几乎无氯化氢气体, 再加入对甲苯酚, 至无氯化氢时, 逐渐升温至90°C, 当无氯化氢气体产生时, 停止加热, 继续搅拌至反应物冷却。

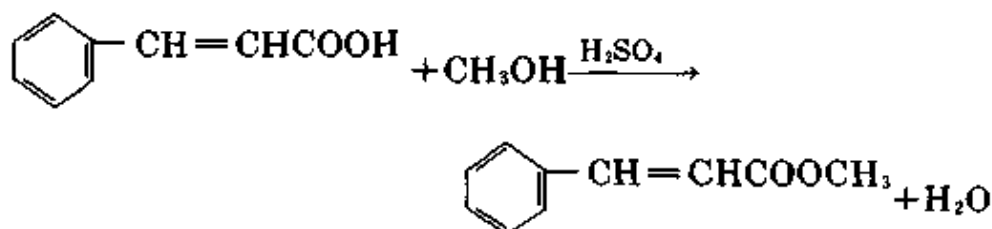
在大缸内预先放入浓度为30%的Na₂CO₃溶液50kg及150kg水, 在剧烈搅拌下将稍冷却的反应混合物倒入缸内, 进行中和反应, 温度不宜超过40°C。缸内有结晶形成, 将结晶取出后, 在熔融状态下, 用清水洗涤2次, 洗去碱液, 分去碱水层, 再加2倍于结晶质量的95%乙醇进行重结晶, 若结晶色泽不好, 可再重结晶, 烘干后, 得白色结晶, 熔点>74°C。

11. 桂酸甲酯



桂酸甲酯为白色结晶或淡黄色液体。香气清尖微甜, 在东方型、龙涎、琥珀、玫瑰、水仙、紫丁香等香型中常用。

可用直接酯化法制取:

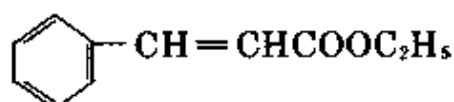


制取过程与苯甲酸甲酯基本相同, 只是进行二次酯化, 以提高产率。

投料量: 桂酸	10kg	硫酸	0.5kg
甲醇	9kg		

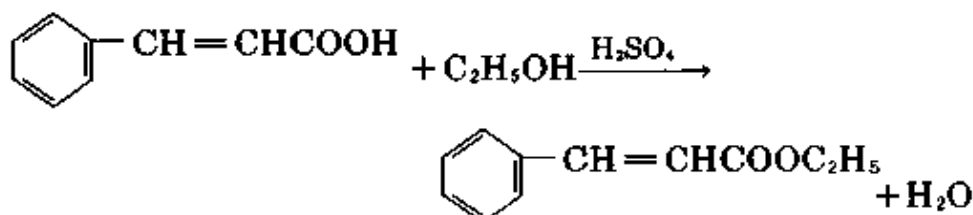
按投料量将原料先后投入酯化锅内, 在加热与搅拌下回流3h, 然后用蒸馏法回收剩余的甲醇, 弃去废酸水, 再加入6kg新鲜的甲醇, 0.25kg硫酸, 进行二次酯化反应, 再回流3h经中和、洗涤、减压蒸馏, 得纯品。

12. 桂酸乙酯



无色液体, 香气较桂酸甲酯更甜润。化学性质更稳定, 用于香水、香粉香精效果佳。

可采用直接酯化法生产:



制备过程与桂酸甲酯基本相同, 只是回流时间可缩短为1h, 香气质量好, 产率高。

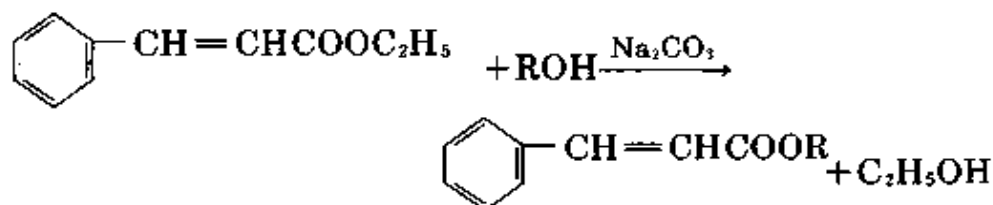
13. 桂酸苄酯、桂酸苯乙酯、桂酸桂酯

它们的香气见表6-10。

表 6-10 桂酸苄酯、桂酸苯乙酯、桂酸桂酯的香气

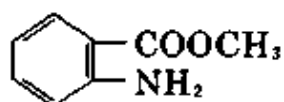
名称	结构	香气
桂酸苄酯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CHCOOCH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	淡甜, 苏合香气息
桂酸苯乙酯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	桂味淡甜, 玫瑰气息
桂酸桂酯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CHCOOCH}_2\text{CH=CH—C}_6\text{H}_5$	桂甜气息, 似膏香

这三种酯类若用一般直接酯化反应, 反应物都是高沸点化合物, 常压下高温加热易产生分解、聚合等副反应, 故常选择醇交换法较好。



其中R = $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$

14. 邻氨基苯甲酸甲酯

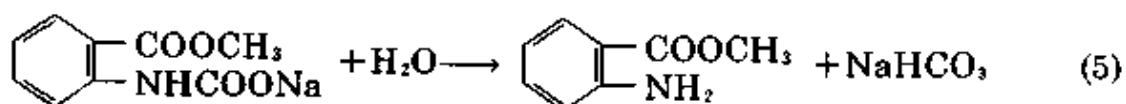
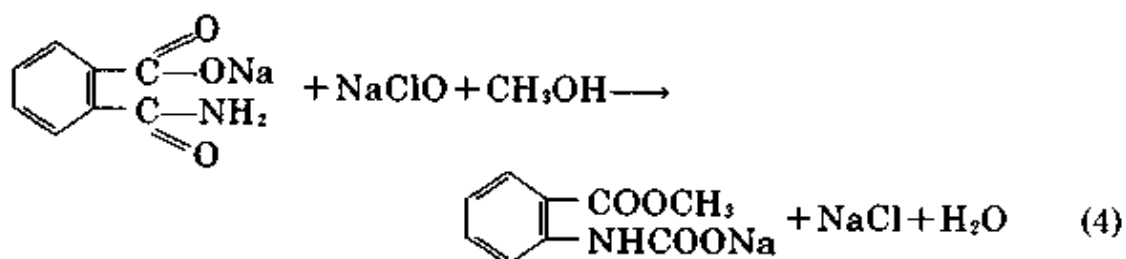
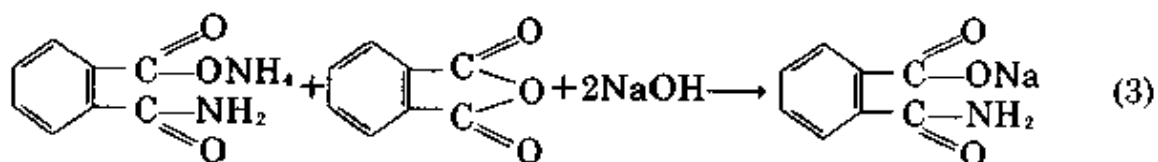
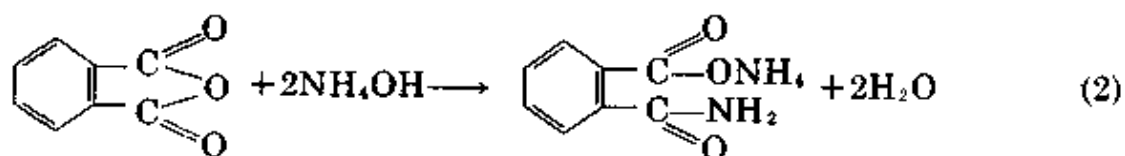
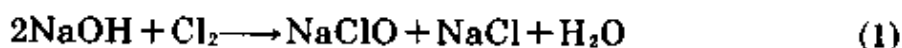


邻氨基苯甲酸甲酯简称M.A.，常温为无色液体，放置时间长为带蓝色荧光的暗黄色液体，较低温度时为白色晶体。浓度高时香气欠佳，淡时则有鲜香，葡萄气息。

由于M.A.中有氨基基团，能与醛生成希夫碱，多用于调香中，如与 α -戊基桂醛生成茉莉素，与羟基香茅醛生成橙花素。

目前在香料工业上M.A.的生产都采用邻苯二甲酸酐(简称苯酐)为原料，采用哈夫门反应和酯化的联合反应，具体原理如下：

(1) 反应原理



(2) 操作步骤 在(4)式反应中NaClO溶液一般使用由(1)式新制备的，反应是在低温下用氯气通入液碱溶液中进行的，反应控制在35°C以下，因为温度过高发生NaClO分解反应。



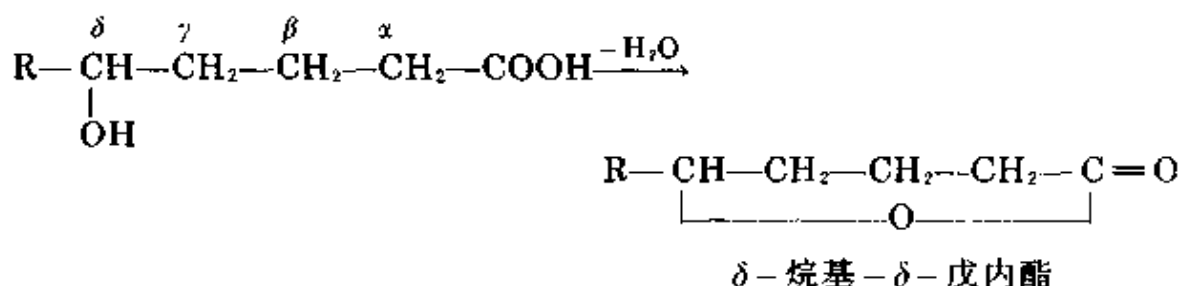
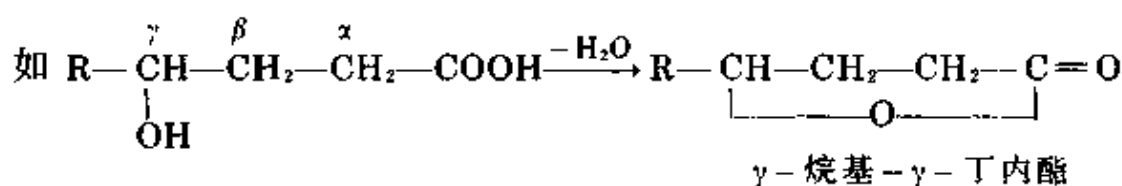
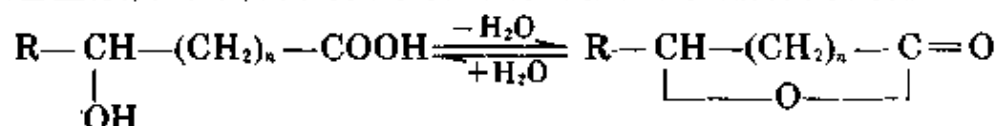
在(2)、(3)式制备过程中必须维持在较低温度($<4^\circ\text{C}$)进行反应,因酰胺化过程是放热反应,温度过高将使苯酐本身水解而使酰胺化发生困难。

在(4)、(5)式制备过程中,先在反应锅内加入冰块,然后加入邻苯甲酰胺甲酸钠溶液和甲醇,以酚酞为指示剂,调节碱性至 $\text{pH}=11\sim 12$,继续降低温度至 -5°C 时,较快地加入已预冷却的 NaClO 溶液,加毕后的反应温度仍不超过 0°C ,这时反应物呈米黄色浆状,继续搅拌时有升温现象,并且反应物渐渐变稠成为半固体。温度升至 30°C 水解开始,混合物从稠变稀,溶液逐渐变成深红色。然后用热水处理,分出油层,即得粗品M.A,经过精制得产品M.A。

第七节 内酯类香料

一、概 述

羟基酸分子内部失去水分子形成的环状酯称为内酯。

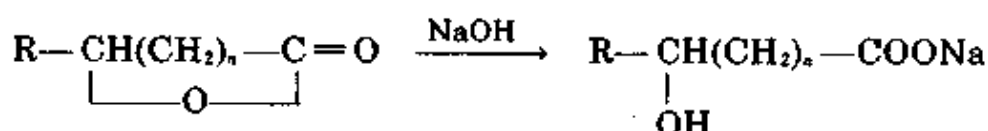


γ -内酯和 δ -内酯分别具有五元环和六元环,张力比较小,环都比较稳定。 β -内酯具有四元环,张力较大,不稳定,很难用羟基酸

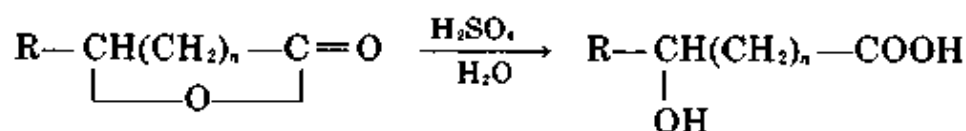
失水来制取。具有9个和10个碳原子的 ω -内酯曾在天然产物中被发现过。植物体内还有大环内酯,如十五内酯。香豆素存在于黑香豆、薰衣草油、桂皮油中,它在植物体内以苷的形式存在。

内酯环在化学反应中能裂开,通常是酰-氧断裂,而不是烷-氧断裂。

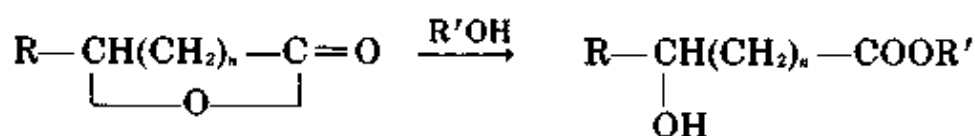
内酯与碱反应生成羟基酸盐。



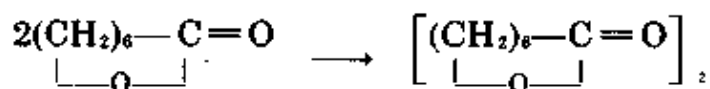
在酸性溶液中,内酯受热变为羟基酸。



内酯与醇作用生成羟基酸酯。



内酯能发生聚合反应生成二聚物和多聚物。



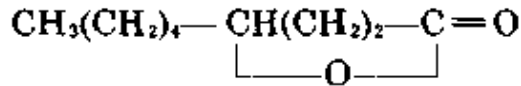
内酯的香气与多种因素有关,不仅与分子大小和结构有关,而且与取代基的存在与否,取代基的大小、特征、在内酯环中的位置有关。 γ -内酯和 δ -内酯的香气特征和酯类相似,具有杏、桃、椰子、梨等的水果香韵,见表6-11。

表 6-11 某些 γ -内酯的香气

R— 烃基	$\text{R}-\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}}$	$\text{R}-\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}}$
正戊基	椰子香气	—
正己基	桃子香气	杏-琥珀香气
正庚基	强烈桃子香气	桃子-麝香香气
正壬基	麝香-草香气	桃子-椰子香气
苯基	—	香青香气

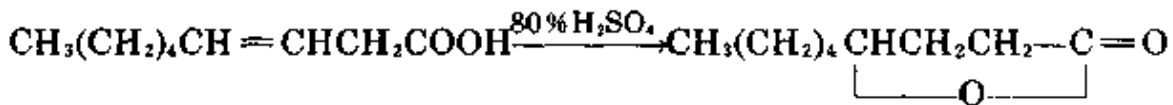
二、代表性内酯的制取

1. γ -壬内酯



学名 γ -戊基- γ -丁内酯, 俗称椰子醛, 历史上称为十八醛。

(1) 反应原理 β,γ -壬烯酸与硫酸共热得到 γ -壬内酯。



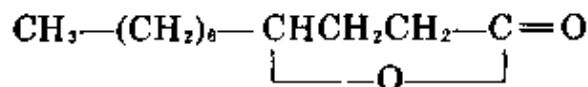
(2) 原料及投料量(质量份)

β,γ -壬烯酸 1 80% H_2SO_4 1

(3) 操作步骤 采用带有搅拌器的反应器。

先将 β,γ -壬烯酸投入反应器, 在搅拌下逐渐加入等量的80%硫酸, 加热至反应器内部达到80~90°C时, 维持1.5h。停止加热, 当冷却至50~60°C时出料。用清水洗涤反应液两次, 分去水层。油层用15%的碳酸钠溶液中和, 分去 β,γ -壬烯酸钠溶液。再用清水洗涤两次, 分去水层。将得到的油状物进行减压蒸馏, 收集黄色馏出液, 并用清水洗涤黄色馏出液两次。最后减压蒸馏, 收集93~94°C(200Pa)的无色液体, 即是 γ -壬内酯。

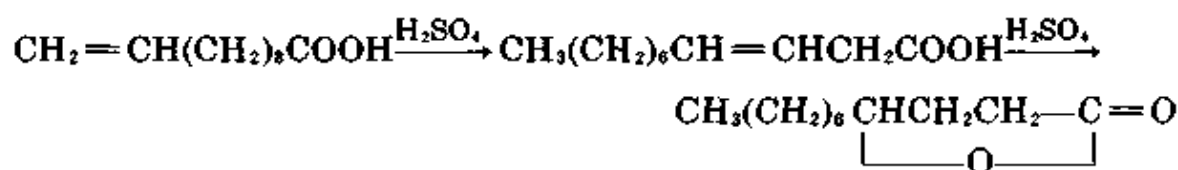
2. γ -十一内酯



学名 γ -庚基- γ -丁内酯, 俗称桃醛, 历史上称十四醛。

(1) 反应原理 蓖麻油经过热裂等化学反应可制得庚醛和 ω -十一烯酸, 再经提纯可得质量较好的庚醛和 ω -十一烯酸。

ω -十一烯酸在硫酸作用下发生异构化反应, 转化为 β,γ -十一烯酸, 后者在硫酸作用下成环生成 γ -十一内酯。

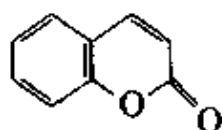


(2) 原料及投料量(质量份)

ω -十一烯酸 1 80%硫酸 1.15

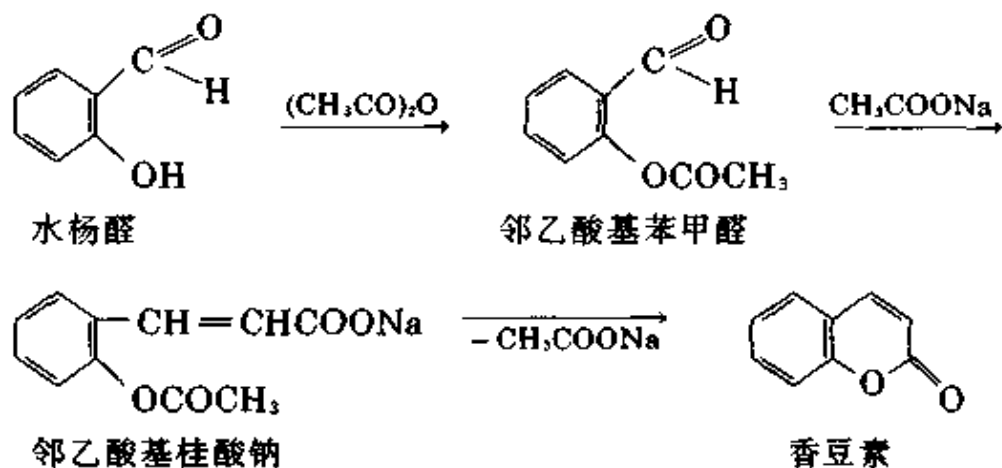
(3) 操作步骤 采用装有搅拌器、回流冷凝器和温度计的反应器。把1质量份的 ω -十一烯酸投入反应器,加热至50°C时,加入1.15份的80%硫酸,升温至80~85°C,保持4h。添加水,搅拌,出料,静置分层,分去水层。用1质量份的清水洗涤有机层,分去水层。接着用0.3份15%的碳酸钠溶液中和,再用清水洗涤至中性,得到粗制品 γ -十一内酯。将粗制品 γ -十一内酯进行减压蒸馏,收集117~118°C(200Pa)的流体馏分,这是精制品 γ -十一内酯。

3. 香豆素



学名邻羟基桂酸内酯,是芳香族羧酸内酯中应用最广的一种香料。

自1820年在黑香豆中发现香豆素以后,潘金(Perkin)最先于1868年,用水杨醛和醋酐在乙酸钠存在时进行缩合反应,制得了合成香豆素。

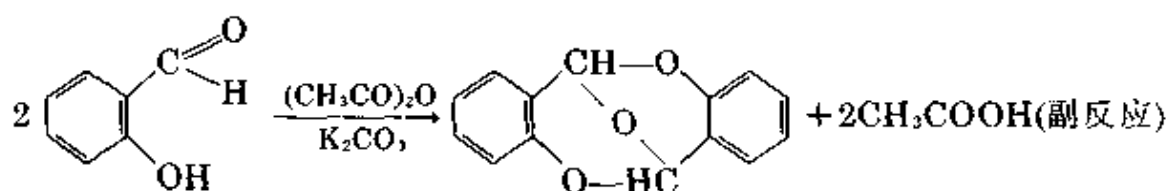
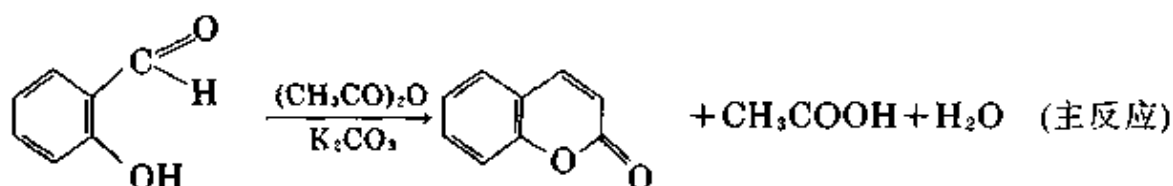


后来,有人用邻甲酚作原料,还使用了光气和氯气,制得了香豆素。但是这两种气体,尤其是光气,是剧毒气体,危害极大。

最近,开始用丙烯酸甲酯使苯酚乙烯化的方法制取香豆素。

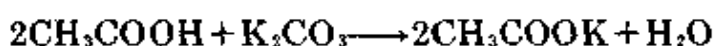
国内及国际上最普遍采用的方法,是采用水杨醛、醋酐及碳酸钾来制取香豆素。

(1) 反应原理



二聚水杨醛

同时还发生副反应,生成乙酸、乙酸钾、乙酸苯酚酯。



(2) 原料及投料量(质量份)

68%水杨醛	1	98%碳酸钾	0.017
95%醋酐	1.28+0.28		

(3) 操作步骤 在装有搅拌器的反应器上安装分馏柱,冷凝器和接收器。

先将0.017份98%碳酸钾投入反应器,再将1份68%水杨醛和1.28份95%的醋酐投入反应器,搅拌,加热,当反应器内温度达180°C左右时有乙酸蒸出。当接收器内乙酸的量大约是投入醋酐数量的20%左右时,开始滴加0.28份醋酐,控制蒸出乙酸的速度与

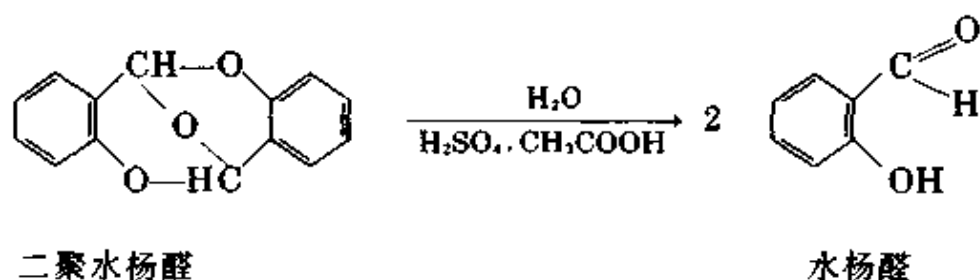
滴加醋酐的速度差不多相等。滴加完醋酐后,在210°C左右维持一定时间,当蒸出乙酸的速度很慢时,进行自然冷却,当反应器内温度降至100°C时,把反应液放入洗涤器内。

在搅拌下,将反应液用清水洗涤,分去水层。然后用15%的纯碱溶液中和至微碱性。再用清水洗涤至中性,分去水层,得到油状物。

将油状物放入蒸馏器内,进行减压蒸馏,在残压为2kPa时,60~70°C时蒸出水分,100~110°C时蒸出乙酸苯酚酯和香豆素的混合物。在残压为700Pa时,150~160°C蒸出香豆素。

将减压蒸馏得到的香豆素粗制品用95%乙醇进行重结晶。香豆素与95%乙醇的质量比为1:1。在搅拌下95%乙醇溶解香豆素,在37~38°C时维持1h,然后用冷水冷却,搅拌1h,最后用冰水冷却,当温度为20°C时,出料并投入离心机甩滤。将得到的香豆素晶体用少量95%乙醇洗涤一次,再甩干。将经过滤、洗涤后的香豆素放在40°C的烘箱内烘干,大约需2h,干燥的精制品香豆素的熔点为68°C。如果要得到更纯的香豆素,可以再进行重结晶。

另外,减压蒸馏得到的乙酸苯酚酯,可制取水杨醛。重结晶香豆素,在母液中含有二聚水杨醛,在硫酸和乙酸混合物作用下,裂解变成水杨醛。可回收用做制取香豆素的原料。



工艺流程见图6-15。

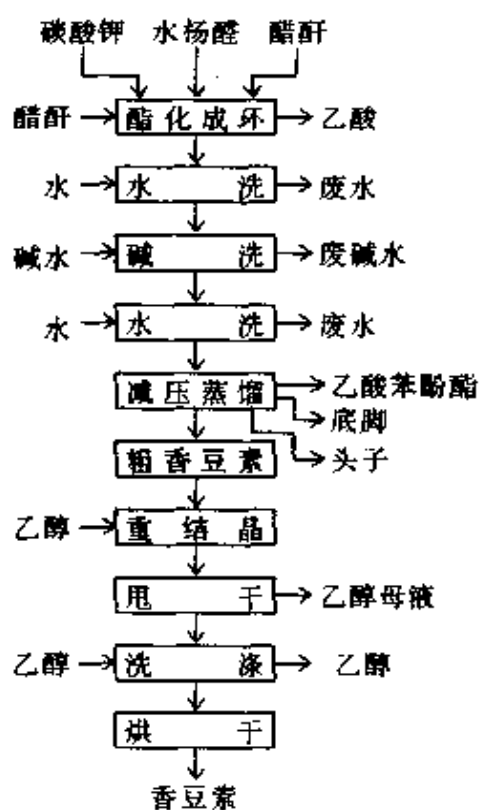
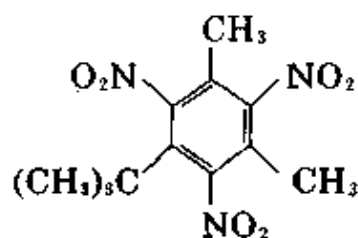


图 6-15 香豆素生产工艺流程图

第八节 硝基类香料

麝香是一种价格昂贵而香气非常高雅的香料，是调配高级香精不可缺少的原料。由于天然麝香来源少且不容易获得，故在香料工业通常使用合成的且具有麝香气的香料，硝基麝香就是其中的一类。目前被应用于调香上的硝基麝香主要有二甲苯麝香、葵子麝香、酮麝香。下面我们来介绍这三种产品的制备工艺。

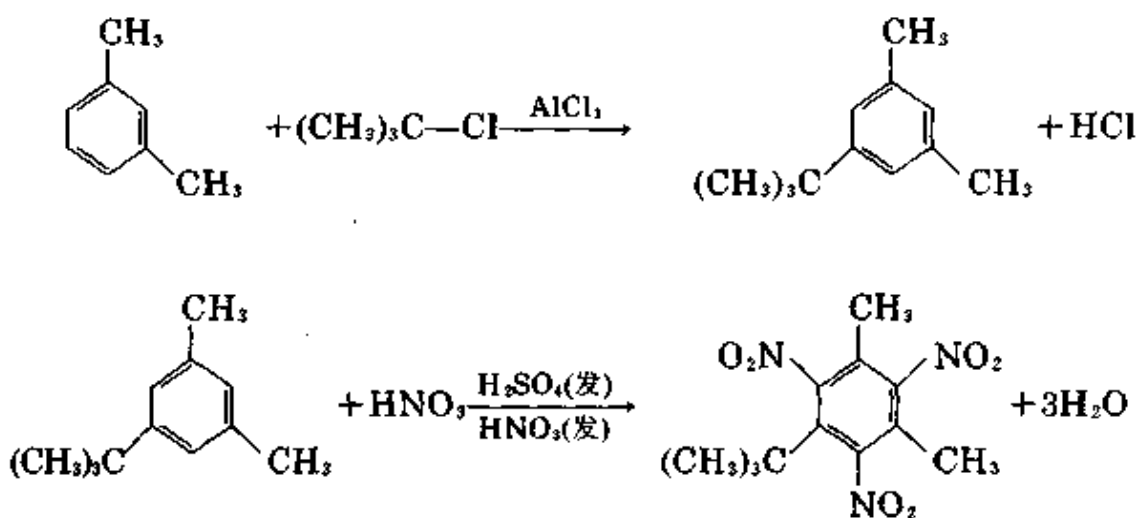
1. 二甲苯麝香



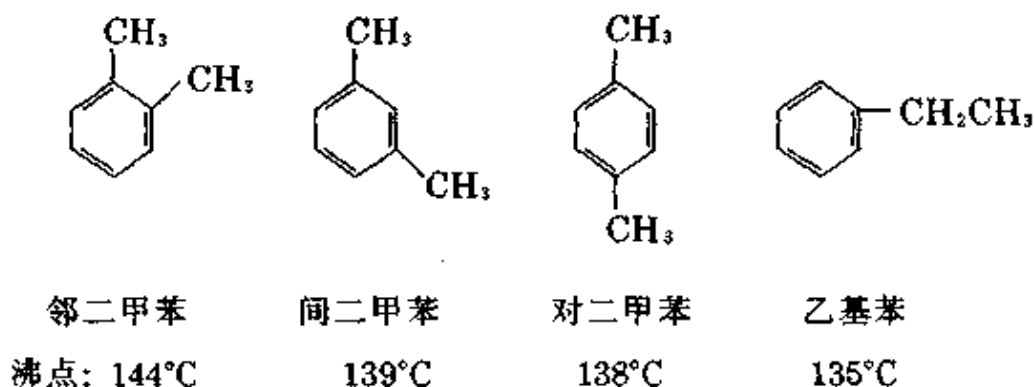
二甲苯麝香系统名称为2,4,6-三硝基-1,3-二甲基-5-叔丁基苯。

浅黄色晶状粉末或针状晶体,有似麝香的气息,香气较粗糙,是硝基类麝香中气息最淡的品种,价格低廉。常用在化妆品香精中,在香精中也常作定香剂。

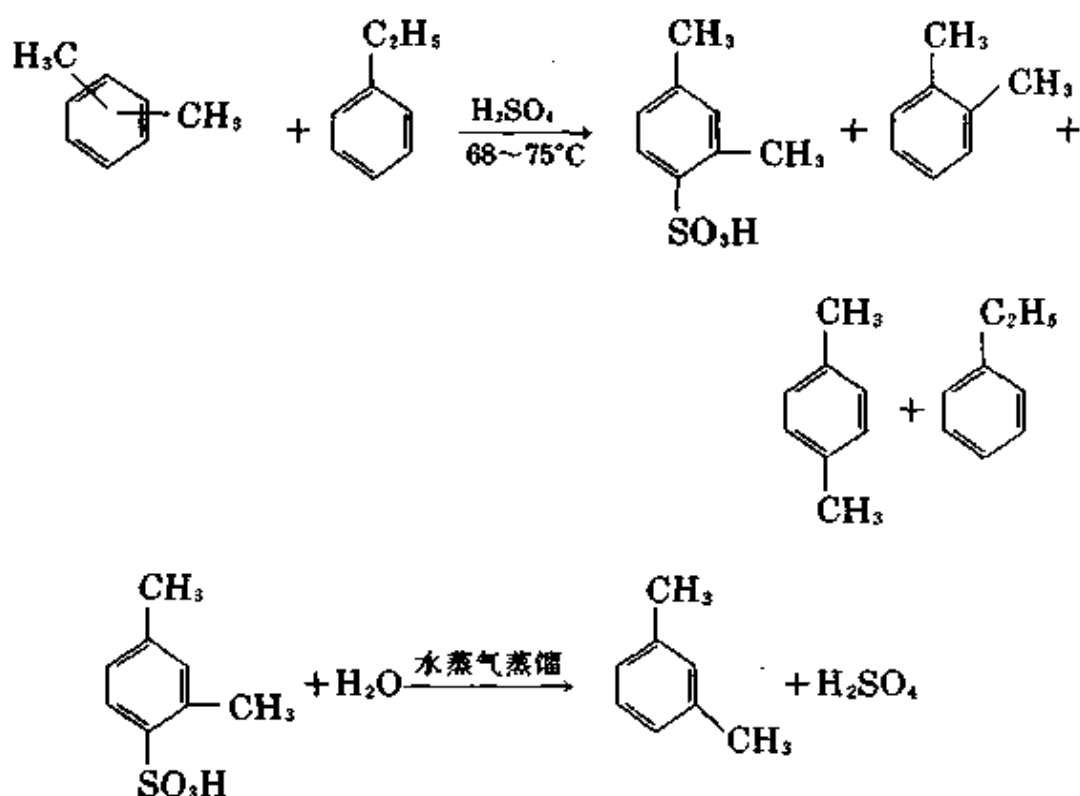
(1) 反应原理



(2) 操作步骤 从反应式可知起始原料为间二甲苯,而间二甲苯与邻二甲苯、对二甲苯及乙基苯共同存在于煤焦油及石油裂解的馏分中,它们的沸点分别为:



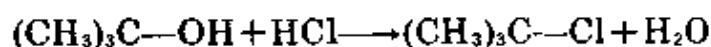
由于它们的沸点接近,想通过分馏法分得纯粹的间二甲苯比较困难,故在香料工业上利用磺化法提取间二甲苯。



① 间二甲苯提纯 按混合二甲苯：硫酸(92.5%)：水 = 1：1.18：0.6(质量比)将混合二甲苯投入反应锅内，当温度维持在30°C时，在搅拌下加入92.5%的H₂SO₄，1.5h加完，之后升温至68~75°C，维持2h，降温至60°C加水，温度控制在60°C以下，水加完后，停止搅拌，静置0.5h，分层，上层为未反应的邻二甲苯、对二甲苯及乙基苯的混合物，下层为间二甲苯的磺化物和和水。

将下层混合物投于水解锅内，先进行水蒸气蒸馏，液温升至125°C以上的馏出物为头子，125~130°C的馏出物为间二甲苯。再用水洗，加粉末状的纯碱干燥，不必再蒸馏，取出间二甲苯可作合成硝基麝香的原料，含量为95%。

② 叔丁基化反应 在进行叔丁基化反应前，必须先制备氯代叔丁烷：



将90kg叔丁醇及31%盐酸320kg投入反应锅内，当温度降至20°C以下时，通入氯化氢气体，搅拌0.5h，静置5h，将水分去，此时

氯代叔丁烷含量为92%。

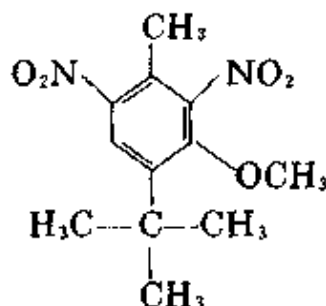
再将140kg间二甲苯及105kg氯代叔丁烷投于反应锅内,当温度冷至0°C时,一次加入无水AlCl₃,温度维持在0~2°C,4~5h,再升温至20~30°C4h,之后将缩合物放入水解缸内,在搅拌下进行水解,静置分出油状物。先用水洗,再用饱和食盐水洗,最后加纯碱中和至pH=7,将此油状物分馏,收集105°C(1300Pa)的馏分为间二甲苯叔丁基缩合物。该缩合物除了是二甲苯麝香制备的中间体,也是酮麝香的中间体。

③ 硝化反应 先将360kg发烟硝酸(>96%)打入硝化锅内,在硝化锅的夹层通入冷冻盐水进行冷却。当温度小于40°C,在搅拌下滴加180kg的发烟硝酸,使温度再降至25~30°C,并在此温度下滴加二甲苯叔丁基缩合物120kg。滴加完后,停止冷却,并让其自然反应2h,再升温至70~80°C,维持1h,再升温至110°C,停止搅拌,保温20~30min,放去下层酸水。

在水解锅内先投入冰块,再将上述所得的粗品二甲苯麝香放入水解锅内用水洗涤及用纯碱中和,当pH=7时,经离心机甩滤,固体物为粗制的二甲苯麝香。

再按粗制品:(92%~95%)乙醇=1:10(质量比)进行重结晶,先加热使粗二甲苯麝香溶解在乙醇中,然后让其自然冷却,待结晶析出,离心机甩滤,将固体物放置66°C左右烘房干燥8~16h,所得二甲苯麝香产品熔点为113~114.5°C。

2. 葵子麝香

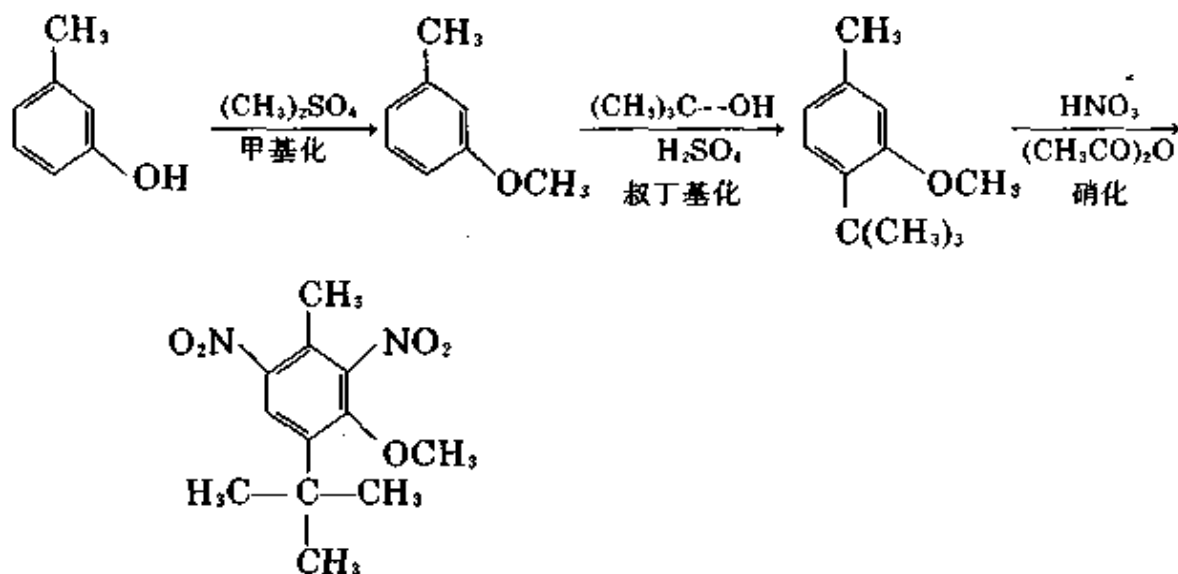


葵子麝香系统名称为2,6-二硝基-3-甲氧基-4-叔丁基

甲苯。

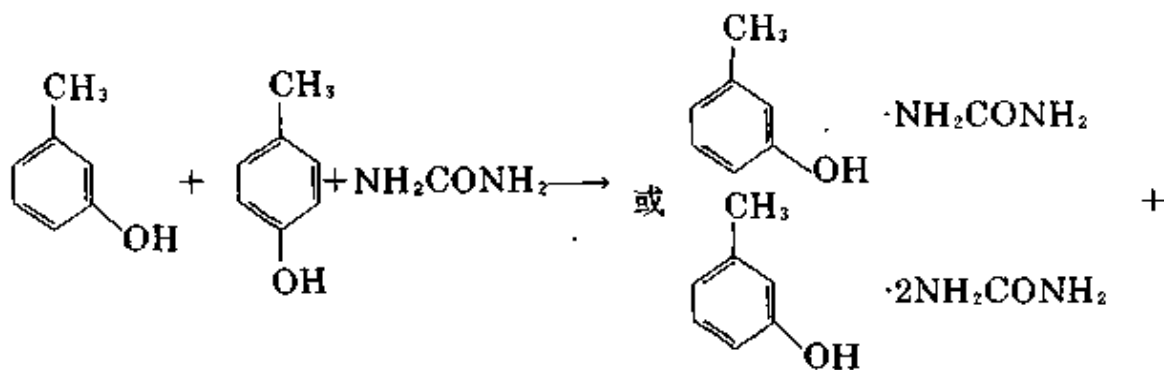
淡黄色晶体，黄葵子气息，是合成硝基麝香中香气最优雅的，常作定香剂。广用于化妆品及皂用香精中，但价格贵，不宜大量使用。

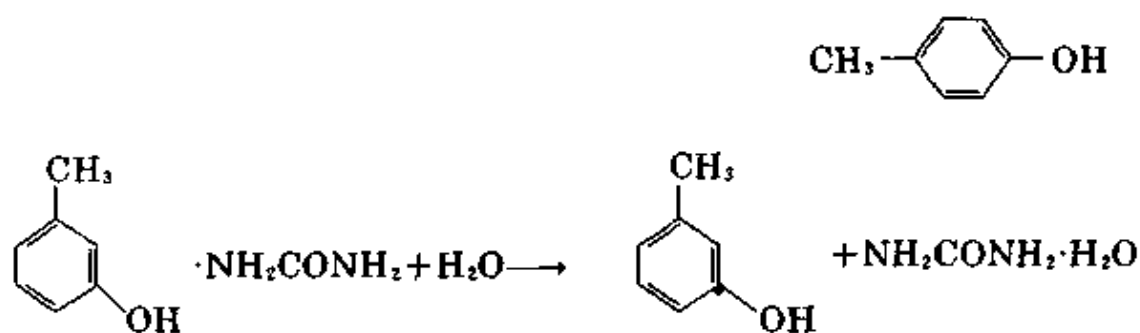
(1) 反应原理



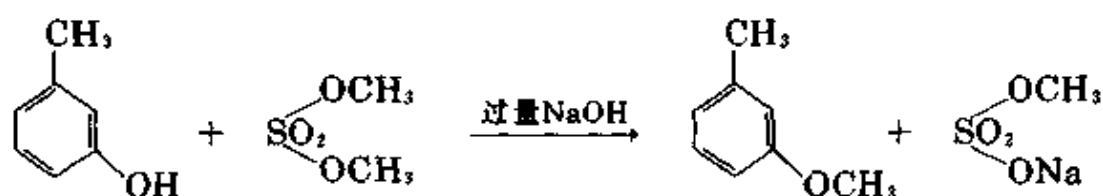
(2) 操作步骤

① 原料提纯 葵子麝香制备的原料为间甲酚，由于间甲酚、邻甲酚、对甲酚共存于煤焦油中，其中间甲酚沸点202.8°C，邻甲酚沸点190.8°C，对甲酚沸点202.3°C。先用分馏法将邻甲酚分馏出来，再用尿素处理间甲酚与对甲酚两个沸点极接近的原料：间甲酚与尿素络合，而对甲酚不能与尿素络合，从而将二者分开。所得间甲酚络合物经水解后，间甲酚就游离出来。



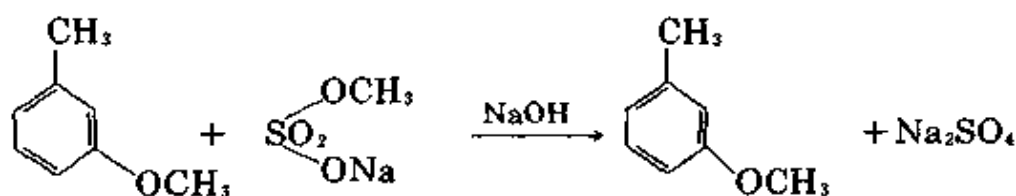


② 甲基化反应 甲基化反应是用纯的间甲酚制取间甲基苯甲醚的过程。在香料工业上由于硫酸二甲酯容易获得，且是极好的甲基化原料，一分子 SO_2 有两个甲基可利用，反应过程简单，室温下即可发生，常用之。



但在使用硫酸二甲酯时碱必须过量，先使间甲酚与碱作用生成间甲酚钠盐，然后再与硫酸二甲酯反应。另外硫酸二甲酯具毒性，若碰皮肤会发生机体的全身性中毒事故，故在生产时，操作上必须小心谨慎，避免液体溅出，通常将氨水放在工作场所，因氨是硫酸二甲酯的特效解毒剂。

在生产上，人们有时为了避免使用硫酸二甲酯带来的毒性，以硫酸甲酯钠盐为甲基化试剂：



取间甲酚60kg，烧碱31.5kg，硫酸甲酯钠盐溶液（相对密度1.47~1.50）135kg，先后投入反应锅内，在搅拌下加热至70℃。停止加热，内温自动上升112℃（因放热反应），当再有下降趋势时，再

加热至内温105℃,维持4h,再加水60kg,水蒸气蒸馏,冲蒸出的油状物及水经油水分离器分去水,所得油状物为间甲基苯甲醚,其醚含量>92%。

③ 叔丁基化反应 将63%的硫酸320kg先投入反应锅内,于搅拌下,加入63kg间甲基苯甲醚,加热升到内温为88~90℃,开始慢慢滴加17kg间甲基苯甲醚与44kg叔丁醇混合物,约4h滴完。继续搅拌,维持内温88~90℃4h,反应结束后,将废酸放出,将油层用60~70℃热水洗涤至pH=7,然后进行常压蒸馏。在215~225℃所收集馏分含量达70%左右时,进行减压分馏,收集正品120℃(1300Pa)。

④ 硝化反应 硝化反应是制备硝基麝香关键一步,但该步反应常伴随有副反应发生,最主要的是氧化反应,特别是硝酸浓度不够,或改变反应温度时,副反应更为强烈,因此生产中需严格遵守操作规程。

发烟硝酸在反应中起硝化剂作用,醋酐在反应中作用尚未完全搞清楚,但作为溶剂,能使反应形成均相反应;作为脱水剂,与硝化过程中产生的水相结合,以利反应进行。

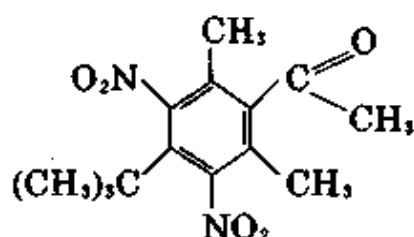
硝化反应的具体步骤为:

将60kg醋酐投入反应锅,在搅拌下进行冷却。当温度在-10~-5℃时,开始从两个加料口分别加入60kg醋酐和60kg间甲基苯甲醚叔丁基缩合的混合物和108kg发烟硝酸(>96%),加料的速度以维持液温-10~-5℃为准。料加完,仍控制在该温度下,不断搅拌,反应1h,然后将硝化物放入冰解锅进行冰解,再加热至60~70℃,使其熔化,进行中和及洗涤。当用纯碱中和至pH=7时,用离心机甩滤,得凝固点为55~60℃的葵子麝香粗品。

将该粗品用乙醇重结晶,取1份(质量份)粗制品加2.2份乙醇加热至80℃,维持40min,再降温至25~30℃。用离心机甩滤,再用石油醚萃取含有的其它杂质,离心机甩滤将杂质除去,然后加热蒸馏回收石油醚,放出油状物,搅拌下加清水,葵子麝香成固态

析出。经离心甩滤,再经乙醇三次重结晶,最后所得正品葵子麝香的熔点为83~85°C。

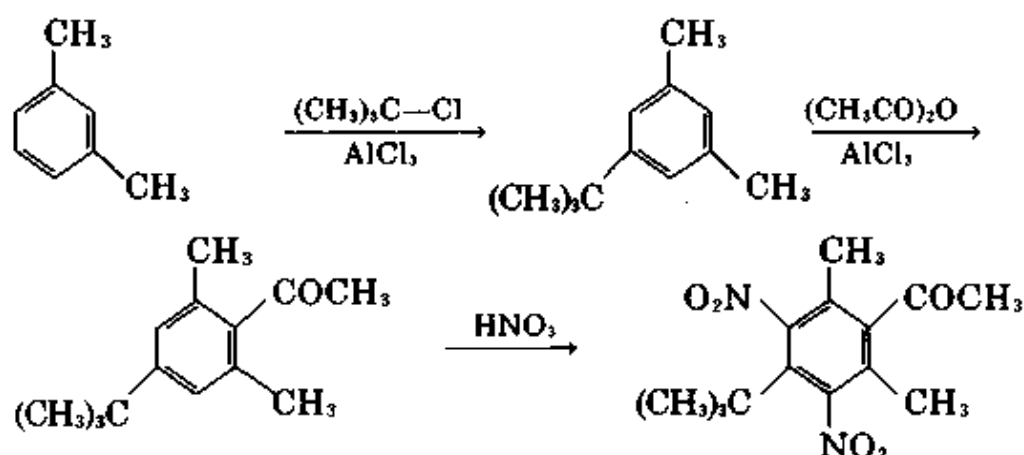
3. 酮麝香



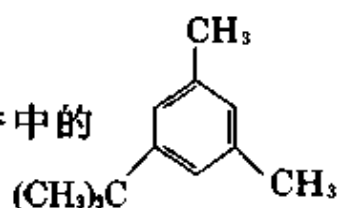
学名为3,5-二硝基-2,6-二甲基-4-叔丁基苯乙酮。

淡黄色结晶物质,浓郁的麝香气,且与天然麝香气相近,可作多种香精定香剂,但由于价格较贵,仅在高级化妆品香精中用之。

(1) 反应原理



(2) 操作步骤 酮麝香中的



(间二甲苯叔丁基

缩合物)已在二甲苯麝香的制备过程简述过,在此不再介绍。

① 乙酰化反应 将100kg间二甲苯叔丁基缩合物投于反应锅内,当反应锅内液温20°C时,由高位槽滴加38.6kg醋酐及2.4kg醋酸混合物,并一次加入AlCl₃(无水)0.66kg,滴加过程温度控制30~40°C。当混合物滴加完,继续升温至60°C维持4h,再升温至70~80°C,将锅内物一次放入水解锅,搅拌下水解,温度必在30°C

以下。静置8~10h,得粗的乙酰化合物,用水及纯碱洗涤中和,当pH=7时,在减压下测其馏分,120~130°C(1 300Pa)约为51%馏分,凝固点36°C。若能达此指标,减压分馏,所得乙酰化合物的凝固点为44~46°C,即在常温时呈固体状态,经离心机甩滤获得。

② 硝化反应 将150kg发烟硝酸打入硝化锅内,使其降温至-7~-5°C。搅拌下,滴加35kg乙酰化合物,当乙酰化合物加完后,反应2h,然后将硝化物加入冰解锅内,搅拌下冰解,再水洗,用纯碱进行中和。当pH=7,用离心机甩干,得粗酮麝香,凝固点大于107°C。

再用92%~95%乙醇进行重结晶三次,干燥后熔点为134~136°C。

第九节 杂环类香料

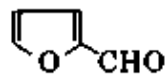
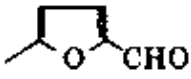
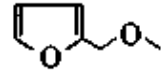

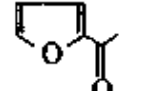
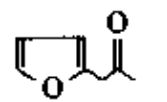
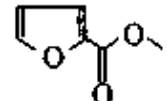
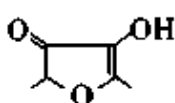
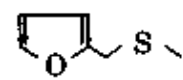
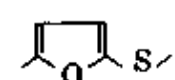
新近发现,食品中的香味化合物,除了糖类、酯类、醇类、酚类、醛类和酮类外,还有多种杂环化合物。这些杂环化合物以极微量存在于香味混合物中,以致一般的分析方法不易将它们检出。在气-液色谱仪和气相色谱-质谱联用仪应用于食品检验以来,各种各样的杂环化合物从以下食品中检出:肉、脂肪和家禽产品;蔬菜与蘑菇;水果、坚果和种子;谷物和面粉制品;牛奶和乳制品;烟草;含酒精饮料和无酒精饮料;香精油;鱼类和其它海产品等。几乎所有的食品中都含有杂环香味化合物。

杂环化合物是以含有一个或多个杂原子(O、S或N)的五元或六元环系或稠环系为主的一类化合物。在香味杂环化合物中,最常见的有咪唑类、噻吩类、吡咯类、噻唑类、吡啶类、吡嗪类、吲哚类和喹啉类。有些杂环香味化合物具有极高的气味强度和极低的察觉阈值,因此,它们可以作为特效化合物,在食品化学中是理想的配料成分。

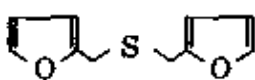
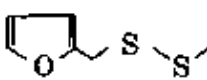
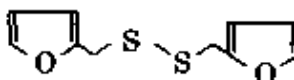
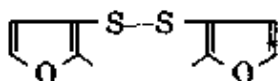
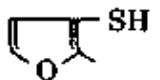
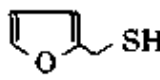
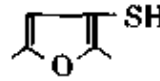
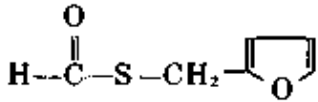
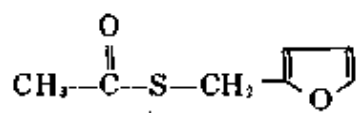
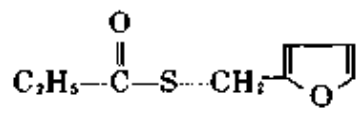
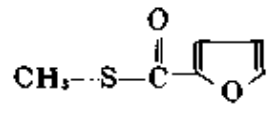
一、呋喃类香料

呋喃类香料是品种最多的杂环香料,也是非常重要的一类合成香料。大部分呋喃类香料可以用糠醛为起始原料制备。表6-12中列出了部分允许使用的呋喃类香料及其香气特征。

表 6-12 主要呋喃类香料

名 称	结 构	香气特征	主要用途
糠 醛		谷香	食用香精
5-甲基糠醛		焦糖香	食用香精
糠基甲基醚		咖啡香	食用香精
二糠基醚		咖啡香	食用香精
2-乙酰基呋喃		焦糖香	食用香精
甲基糠基酮		萝卜香	食用香精
糠酸甲酯		蘑菇香	食用香精
4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮		焦香、菠萝香	食用香精
糠基甲基硫醚		烤花生香	食用香精
2-甲基-5-甲硫基呋喃		肉香	食用香精

续表

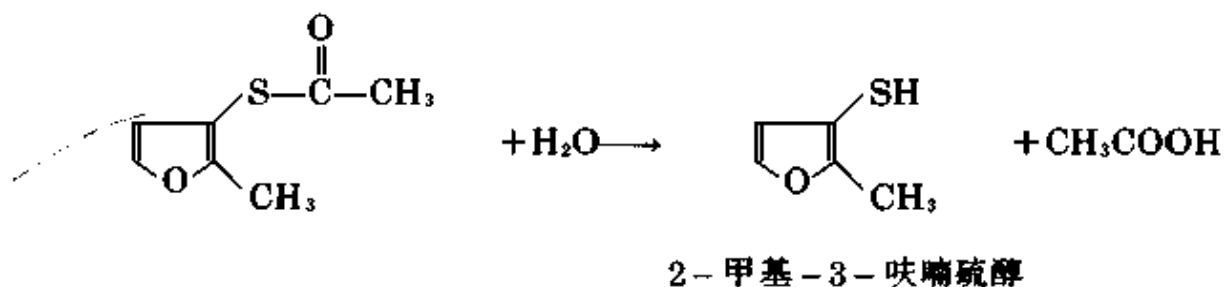
名称	结构	香气特征	主要用途
二糠基硫醚		牛肉香	食用香精
甲基糠基二硫醚		烤肉香	食用香精
二糠基二硫醚		烤肉香	食用香精
双(2-甲基-3-呋喃基)二硫		煮肉香	食用香精
2-甲基-3-呋喃硫醇		烤肉香	食用香精
糠基硫醇		咖啡香	食用香精
2,5-二甲基-3-呋喃硫醇		烤肉香	食用香精
硫代甲酸糠酯		坚果香	食用香精
硫代乙酸糠酯		烤肉香	食用香精
硫代丙酸糠酯		坚果香	食用香精
硫代糠酸甲酯		芝麻香	食用香精

1. 2-甲基-3-呋喃硫醇

2-甲基-3-呋喃硫醇是一个非常重要的肉香型香料, 纯品为浅黄色透明液体, 稀释后具有肉香和烤肉香气, 广泛用于配制

各种肉味香精。许多2-甲基-3-呋喃硫醇的衍生物也是重要的香料。

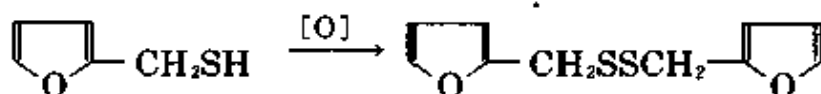
2-甲基-3-呋喃硫醇可以通过2-甲基-3-乙酰硫基呋喃水解制备:



2. 二糠基二硫醚

二糠基二硫醚为浅黄色透明液体, 具有炒坚果香、咖啡香和烤肉香, 在食品香精中使用很普遍。

二糠基二硫醚可以用糠硫醇氧化制备:

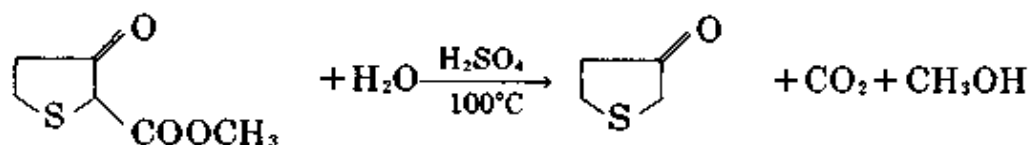


二、噻吩类香料

在对许多食品挥发性香成分的分析中检测出了噻吩及噻吩酮类化合物, 它们具有焦香、肉香、坚果香、葱蒜香等香气, 香势强烈。噻吩类化合物作为香料的历史很短, 目前允许使用的噻吩类香料不足10种。代表性的产品有四氢噻吩-3-酮。

四氢噻吩-3-酮为浅黄色的液体, 具有强烈的肉类香气, 是调配各种肉类香精的关键性香料之一。

四氢噻吩-3-酮可以通过2-甲酯基四氢噻吩酮脱羧制备:



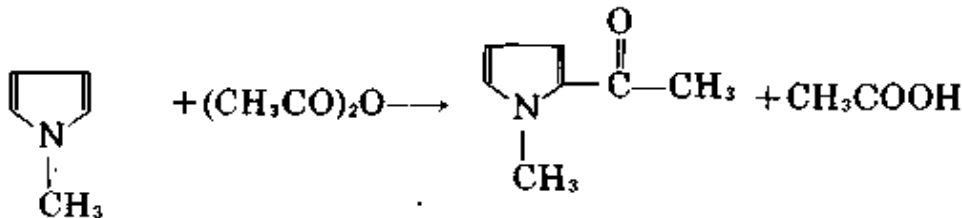
三、吡咯类香料

吡咯类化合物广泛存在于天然食物中,在烤咖啡、烤可可、炒榛子、炒花生、烤面包、炖牛肉、熟猪肝、绿茶、韭菜、谷物制品中,均有吡咯类化合物存在。目前允许使用的吡咯类香料有十几种,主要用于食用香料。

1. 1-甲基-2-乙酰基吡咯

1-甲基-2-乙酰基吡咯为油状液体,具有类似咖啡焦香,主要用于食用香精,在食品中的用量约为10mg/kg。

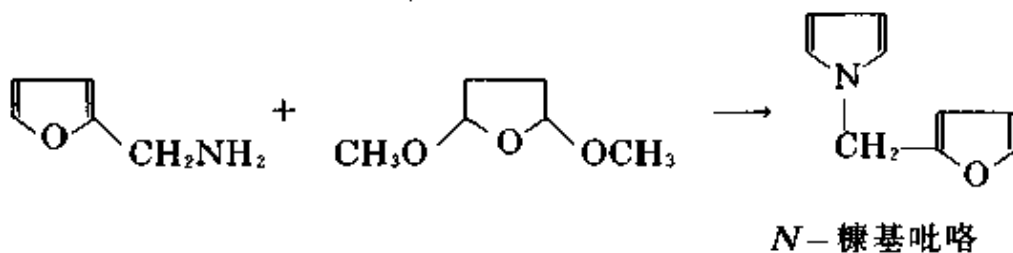
1-甲基-2-乙酰基吡咯可用1-甲基吡咯酰化制取:



2. N-糠基吡咯

N-糠基吡咯为浅黄色液体,具有辣根、芥子、蘑菇样香味,主要用于食用香精,在食品中的用量约为2mg/kg。

N-糠基吡咯可以由糠胺和二甲氧基四氢呋喃反应制备:


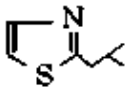
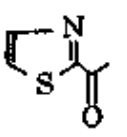
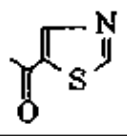
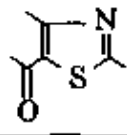
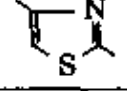
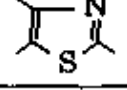
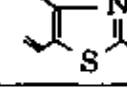
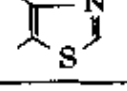
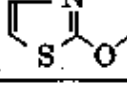
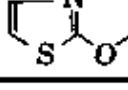


四、噻唑类香料

噻唑类香料是重要的杂环香料,在各种食用香精的调配中得到了广泛应用。目前允许使用的噻唑类香料有数十种。表6-13列出了部分允许使用的噻唑类香料及其香气特征。

表 6-13

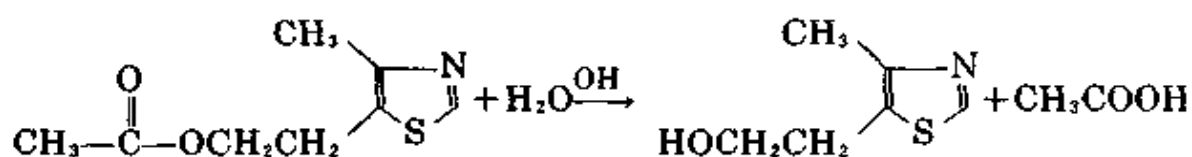
噻唑类香料香气特征

名 称	结 构	香气特征	主要用途
2-甲基噻唑		青菜香	食用香精
2-异丁基噻唑		番茄汁香	食用香精
2-乙酰基噻唑		爆玉米花香	食用香精
5-乙酰基噻唑		葱肉香	食用香精
2,4-二甲基-5-乙酰噻唑		坚果香,肉香	食用香精
2,4-二甲基噻唑		可可,肉香	食用香精
2,4,5-三甲基噻唑		可可,坚果香	食用香精
2,4-二甲基-5-乙烯基噻唑		坚果香	食用香精
4,5-二甲基噻唑		坚果香	食用香精
2-甲氧基噻唑		甜焦香	食用香精
2-乙氧基噻唑		坚果香,焦香	食用香精

1. 4-甲基-5-羟乙基噻唑

4-甲基-5-羟乙基噻唑为浅黄色透明液体,稀释后具有坚果香和肉香,是重要的噻唑类香料之一,在肉香型香精和坚果香型香精中应用很普遍。

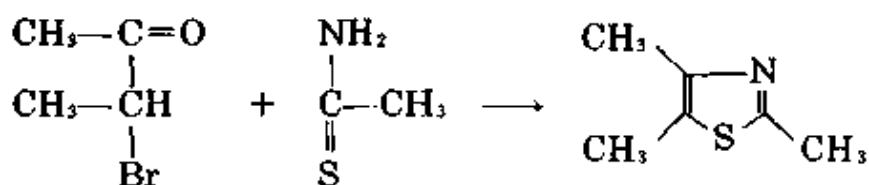
4-甲基-5-羟乙基噻唑可以由相应的乙酸酯水解制备,后者也是香料。



2. 三甲基噻唑

三甲基噻唑为无色液体,具有类似巧克力、坚果和焦糖香味,主要用于巧克力香、咖啡香和肉香等香型的食用香精中。

三甲基噻唑可用3-溴-2-丁酮与硫代乙酰胺反应制备:



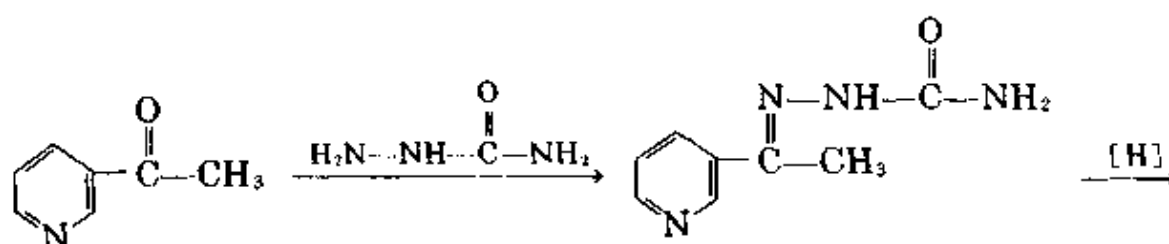
五、吡啶类香料

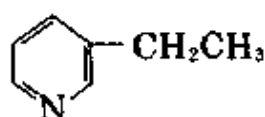
吡啶类化合物广泛存在于天然精油和食品中。在茉莉、薄荷、玫瑰草、薰衣草、马铃薯、韭菜、花生、大麦、玉米、茶叶、咖啡、可可、炒榛子、烤面包、煮牛肉、炸鸡、河虾、酱油、啤酒、烟草中均发现有微量吡啶类化合物的存在。吡啶类香料一般具有青香、青菜香、烤香和烟草香,在日用香精、食品香精和烟草香精中均可使用。

1. 3-乙基吡啶

3-乙基吡啶为无色至浅棕色液体,具有类似烟草的气味,可用于咖啡、肉香等食用香精,也可用于烟草香精。在食品中的用量为1mg/kg左右。

3-乙基吡啶可由3-乙酰基吡啶还原制取,后者也是香料。

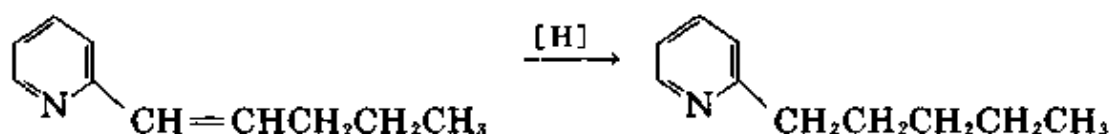




2. 2-正戊基吡啶

2-正戊基吡啶为油状液体, 具有类似坚果青香, 主要用于食用香精, 食品中的用量为1mg/kg左右。

2-正戊基吡啶可由2-戊烯基吡啶还原制备:



六、吡嗪类香料

吡嗪类化合物广泛存在于天然食品中, 从天然食品中鉴定出的吡嗪类化合物有100多种, 吡嗪类化合物香气特征非常突出, 通常, 烷基吡嗪具有类似烤坚果样的香味; 甲氧基吡嗪具有钟胡椒样香味; 乙酰基吡嗪具有爆玉米花香气。

目前已允许作为香料使用的吡嗪类香料约50种, 表6-14中列出了部分吡嗪类香料的结构和香气特征。

表 6-14 重要吡嗪类香料及其香气特征

名 称	结 构	香气特征	主要用途
2-甲基吡嗪		坚果香、烤香	食用香精
2,3-二甲基吡嗪		坚果香、青香	食用香精、烟用香精
2,3,5-三甲基吡嗪		坚果香、烤香	食用香精、烟用香精
2-乙基吡嗪		坚果香、烤香	食用香精

续表

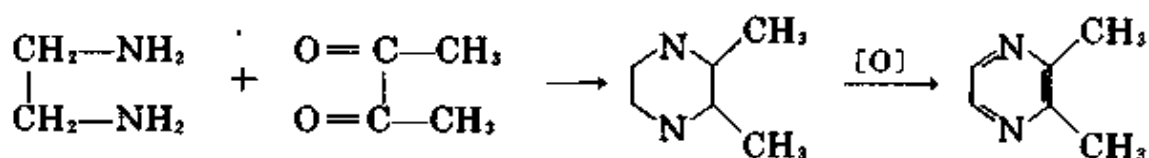
名 称	结 构	香气特征	主要用途
2-乙基-3-甲基吡嗪		坚果香、烤香	食用香精
2,3-二乙基-5-甲基吡嗪		坚果香、烤香	食用香精
2-甲氧基-3-异丁基吡嗪		钟胡椒样	食用香精
2-甲氧基-3-异丙基吡嗪		钟胡椒样	食用香精
2-乙酰基吡嗪		爆玉米花香	食用香精
2-甲基-3-甲硫基吡嗪		饼干样	食用香精
吡嗪基甲硫醇		烤肉香	食用香精
2-甲基-3-糠硫基吡嗪		咖啡香	食用香精
2-甲氧基-3-乙酰基吡嗪		面包皮香	食用香精
2-甲氧基-3-乙基吡嗪		青钟椒样	食用香精
2-异丁基-3-甲硫基吡嗪		钟胡椒样	食用香精

1. 2,3-二甲基吡嗪

2,3-二甲基吡嗪为无色至浅黄色液体,具有类似坚果香和青香,主要用于咖啡、乳制品、肉类、酒类、烟草等香精中,在食品中

的用量约为10mg/kg。

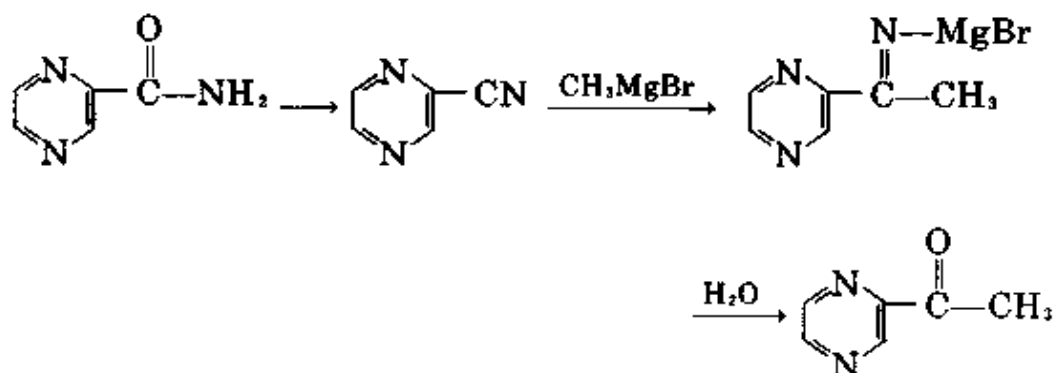
2,3-二甲基吡嗪可由丁二酮与乙二胺反应制备:



2. 2-乙酰基吡嗪

2-乙酰基吡嗪为白色晶体,具有爆玉米花香气,主要用于咖啡、可可、乳制品、烘烤食品、饮料等食品香精,在食品中的用量约为5mg/kg。

2-乙酰基吡嗪可用吡嗪酰胺为原料制取:



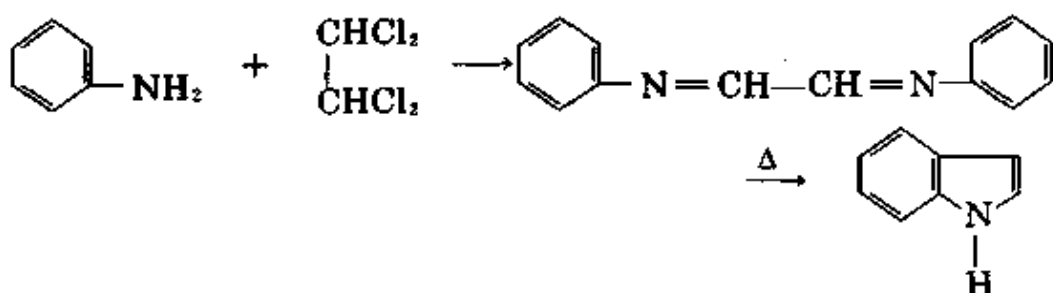
七、吡啶类香料

吡啶类香料天然存在于茉莉、橙花、晚香玉、黄水仙等精油中,是茉莉等花香型香精中不可缺少的组分,香料界有“没有吡啶,就没有茉莉”之说。吡啶类香料主要用于日用香精,在香精中的使用已经有100多年的历史。

1. 吡啶

吡啶为白色结晶,浓度高时具有很强烈的动物粪便气味,浓度低时具有类似茉莉样香气。主要用于茉莉、橙花、水仙、依兰、白兰、紫丁香和动物香型的日用香精中,极微量用于食品香精。

吡啶可用苯胺和四氯化碳为原料制取:



2. 3-甲基吲哚

3-甲基吲哚为白色结晶，浓度高时具有不愉快的粪便臭气，浓度低时具有幽雅的花香，在花香型和动物香型日用香精中作定香剂，极微量用于食用香精。

3-甲基吲哚可由邻乙基-N-甲酰苯胺异构化制取：



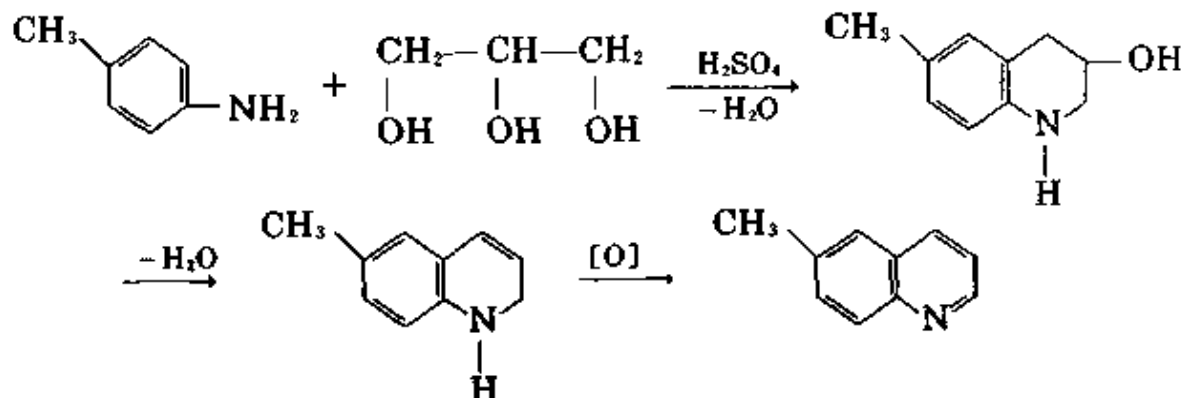
八、喹啉类香料

喹啉类香料主要用于日用香精中，在香精中使用已经有100多年的历史。

1. 6-甲基喹啉

6-甲基喹啉为无色液体，浓度高时具有令人不愉快的香气，浓度低时具有灵猫香和烟草香。在茉莉、依兰、铃兰、紫丁香等日用香精中起修饰剂作用，不作食用。

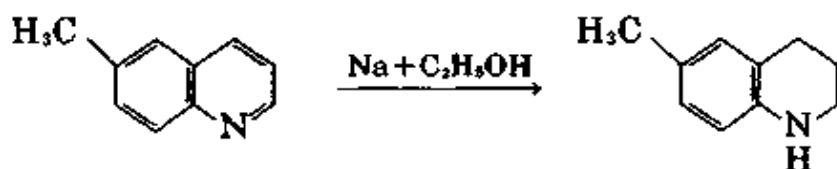
6-甲基喹啉可由对甲苯胺和甘油为原料制取：



2. 6-甲基四氢喹啉

6-甲基四氢喹啉为褐色结晶, 浓度高时具有令人不愉快的气味, 浓度低时则有类似灵猫香和花香。在紫丁香、忍冬花、东方香型和动物香型日用香精中作定香剂, 不作食用。

6-甲基四氢喹啉可由6-甲基喹啉还原制取:



思考题

(1) 以椰子油为原料制备脂肪族醇类香料工艺中, 采用碳数范围为多少的混合醇馏段? 怎样进行该馏段的分离提纯?

(2) 为什么不能用香茅醛通过直接水化合成羟基香茅醛? 请写出正确的合成路线。

(3) 苯乙醇合成工艺中应注意什么问题?

(4) 由桂醛制备桂醇的工艺中:

① 指出该反应的特点。

② 为什么采用苄醇为还原剂? 投入过量苄醇的作用有哪些?

③ 用苄醇铝作催化剂有什么优点?

(5) 在香茅醇制备反应中, 怎样测定反应终点?

(6) 合成醛类香料的人名反应有哪几个? 写出化学反应式。

(7) 合成壬醛的催化剂是什么? 怎样制备该催化剂?

(8) 甲基壬基乙醛是用什么方法合成的? 主要原料是什么? 其来源有几种?

(9) 在桂醛制备工艺中, 如何防止副反应的发生?

(10) 在合成洋茉莉醛的氧化反应中, 用什么物质作氧化剂? 用什么物质作控制剂? 控制剂的作用是什么?

(11) 写出五步法制备兔耳草醛的合成路线, 并指出该路线中的人名反应。

(12) 能否以硝基苯为原料用傅列德-克拉夫兹反应制备酮? 为什么?

(13) 紫罗兰酮有几种异构体? 写出这几种异构体的化学结构式。

(14) 市售紫罗兰酮产品以何种异构体为主要成分? 怎样合成这种产品?

(15) 万山麝香和芬檀麝香与硝基麝香和巨环麝香相比较有哪些优越之处?

(16) 乙炔在使用和运输过程中应注意什么问题?

(17) 醛与缩醛相比较, 后者有哪些特点?

(18) 酸类香料制备方法很多, 其中常用氧化法进行制备。常用氧化剂有哪些? 各有什么特点?

(19) 什么是皂化反应? 该反应有何特点?

(20) 苯乙酸、桂酸制备原理是什么?

(21) 羧酸酯类香料通常分为哪几类? 各有什么香气特征?

(22) 羧酸酯类香料常有哪些制备方法? 每类方法各有什么特点?

(23) 直接酯化法中为提高酯的得率, 具体常采用哪些方法?

(24) 甲酸香叶酯、乙酸异戊酯、乙酸香叶酯、乙酸芳樟酯香料制备原理是什么? 在乙酸芳樟酯制备中, 催化剂为什么用 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{PO}_4$ 而不用磷酸?

(25) 庚快羧酸甲酯的制备原理是什么?

(26) 结晶玫瑰的制备原理是什么? 工艺过程中主要有哪些过程和注意事项?

(27) 苯甲酸苄酯、苯乙酸酯类、桂酸酯类的制备原理是什么?

(28) 邻氨基苯甲酸甲酯又称什么? 与ACA、羟基香茅醛

分别形成泄馥基, 写出两种泄馥基的名称及结构式。

(29) 试分步写出用潘金反应制取香豆素的化学反应方程式。

(30) 写出二甲苯麝香、葵子麝香、酮麝香的结构式。

(31) 二甲苯麝香制备原理是什么? 在制备工艺过程中如何进行起始原料的提纯? 硝化阶段选用何种硝化剂? 为什么? 在该反应阶段需要注意哪些问题?

(32) 葵子麝香制备原理是什么? 在制备工艺过程中如何进行起始原料的提纯?

(33) 酮麝香制备原理是什么? 硝化阶段选用何种硝化剂? 为什么?

(34) 常见的杂环类香料分哪几类?

第七章 香 精

第一节 调 香 概 述

一、调 香

调香术简称为调香,是指调配香精的技术与艺术,通常称之为调香技艺或调香技术。简单地说,就是将有关香料(或其它一些辅料等)通过一定的调香技艺,调配出具有一定香型或香韵(香气和香味)以及一定用途的香精。这种调配技艺从香精应用上来说分两个方面:一方面是日用化学品的调香技艺,一方面是食品用调香技艺,本书侧重日用化学品调香技艺。

二、调香的要求

学习调香时,首先要学习和掌握下面几方面知识。

(1) 调香是一种技艺,调香者除了具备某些科学知识外,还必须具有一定的艺术鉴赏力,嗅觉灵敏,嗅觉记忆力强。虽然随着近代调香技术的迅速发展,开始应用现代化的仪器和设备进行调香,但主要的调香评辨工具仍然是调香者的鼻子,即用感官来辨香与评香是调香者在识辨、评比或鉴定香料或香精以及加香制品的香气(香味)的过程中不可缺少的手段和方法,而且现在仍是主要的方法。

(2) 要熟悉和掌握各种香料、香精的香韵、香型、强弱、扩散程度、留香久暂以及质量等级、样品的来源、产地、加工方式等。上述各种因素都会直接影响香气的质量,造成同一产品会有一些的香气差别。通过天然提取方法与化学合成法得到的同一种香料香气

有差别。如通过天然提取方法从玫瑰木油中单离得到的芳樟醇香气质量好,而来自芳樟醇单离得到的则带有樟脑气息,区别很大。

(3) 学习和掌握各种典型的香型配方,其目的是为了以后创作配方时作参考。尤其是对某些经典的配方以及某些基本的、常用的花香配方格局要熟悉牢记。

(4) 香精要适应自然地理条件、风俗习惯,对不同的人、不同地区、不同气候要调配不同的香精。

(5) 香精处方要注意各香料间的化学反应可能性,以及香精对人体的作用,使之安全性达到要求。

三、香精的分类

1. 按香型分类

(1) 花香型香精 这类香精多是模仿天然花香调和而成。如茉莉、玫瑰、紫罗兰、金合欢、水仙、丁香、玉兰、栀子花、桂花、风信子、葵花、康乃馨等。

(2) 非花香型香精 这类香精有的是模仿实物调配,例如:檀香、蜜香、皮革香等;有的则根据幻想中的优雅香气调配而成,这类香精的名称往往有一个抒情优美的称号;有的采用神话传说;有的用地名。例如:素心兰、力士、古龙、黑水仙、夜巴黎等。幻想香型的香精大多用于香水中。

(3) 果味香型香精 果味香精都是模仿果实的香气调配而成。例如:橘子、香蕉、苹果、葡萄、樱桃、草莓、柠檬、甜瓜等。这类香精大多用于食品、洁齿用品中。

(4) 酒用香型香精 柑橘酒香,老姆酒、白兰地酒香,威士忌酒香等。

(5) 烟用香型香精 可可香,哈瓦那雪茄香型等。

(6) 食品用香型香精 果香型常在饮料中用,薄荷香、杏仁香、胡桃香、香草香、可可香、奶油香、巧克力香等常用在糖果、糕点中。在方便食品中各种肉味香精则较常用。

2. 按用途分类

(1) 食用香精

食品: 糖果、饼干、罐头、糕点。

饮料: 汽水、可口可乐、酒类。

烟草。

(2) 日用香精

皂类: 香皂、洗衣皂、洗涤剂。

水类: 香水、花露水、美容水。

油脂: 发蜡、发油。

粉类: 香粉、爽身粉、痱子粉。

膏霜: 雪花、冷霜、发乳、杏仁蜜。

洁齿: 牙膏、牙粉。

(3) 卫生用品

蚊香: 熏香, 卫生香。

香水纸、消臭剂、清凉喷雾剂。

(4) 工业品用

文具、纸张、工艺品、纤维织物。

制药工业、化工工业。

3. 按剂类分类

根据香精存在的形态, 大体可以作如下分类:

(1) 水溶性香精 水溶性香精所用的香料(天然、合成)必须能溶于醇类溶剂中, 常用溶剂为40%~60%的乙醇水溶液, 也可用丙醇、丙二醇、丙三醇等代替乙醇作溶剂。

水溶性香精广泛用于果汁、果冻、汽水、冰淇淋、烟草和酒类中。在香水、花露水、化妆水等化妆品中也不可缺少。

(2) 油溶性香精 油溶性香精是由所选用的香料(天然、合成)溶解在油性溶剂中配制而成。

油性溶剂分两类: 一类是天然油脂, 如花生油、菜子油及芝麻油等; 一类是有机溶剂, 如苯甲醇、甘油三醋酸酯等。

以天然油脂为溶剂配制的油溶性香精主要用于食品工业中。

以有机溶剂为溶剂配制的油溶性香精,一般用在膏霜、唇膏、发脂,发油等化妆品中。

也有的油溶性香精不外加油溶性溶剂,根据香料本身的互溶性配制而成。一般也用在膏霜、唇膏、发脂、发油等化妆品中。

(3) 乳化香精 在乳化香精中,除含少量的香料、表面活性剂和稳定剂外,主要组分是蒸馏水。在乳化香精中起乳化作用的表面活性剂常用的有:单硬脂酸甘油酯、大豆磷脂、聚氧乙烯木糖醇、硬脂酸酯等。果胶、明胶、琼脂、羧甲基纤维素钠等在乳化香精中起稳定剂和增稠剂的作用。

乳化香精用在果汁、奶糖、巧克力、糕点、冰淇淋、雪糕、奶制品等食品中,在发乳、发膏、粉蜜等化妆品中也经常使用。

(4) 粉末香精 粉末香精广泛用于香粉、香袋、固体饮料、固体汤料、工艺品及毛纺品中。它是由固体香料混合物经磨碎研细而成,或由粉末状担体吸收香精而制成。

第二节 香精的基本组成

香精是由香料(有时有辅助原料或溶剂)组成的。根据香料在香精中的作用可分为主香剂、辅助剂(和合剂、修饰剂)、定香剂、头香剂四大类。

一、主香剂(Base)

主香剂是形成香精主体香韵的基础,是构成香精香气的基本原料。主香剂也可由一种香料担任,也可由几种甚至数十种香料担任。例如:调和橙花香精往往只用橙叶油一种香料作主香剂,而调配玫瑰香精则常用香叶醇、香茅醇、苯乙醇、香叶油等数种香料作主香剂。若要仿配某种香型的香精,应首先找出基本香气特征,确定其主香剂,然后才能进行配制。

二、辅助剂(Adjuvant)

辅助剂主要是弥补主香剂的不足,使香精的香气变得优雅、清新、协调,使主香剂更能发挥作用,体现出香精的主体香气特征。

辅助剂分为两种:和合剂和修饰剂。

1. 和合剂(Blender)

和合剂的香气与主香剂属于同一类型,但和合剂的作用是使主香剂的香气更加明显突出,加强香精的主要香气特征。如茉莉香精的和合剂常可用丙酸苄酯、松油醇等;玫瑰香精则以芳樟醇、羟基香茅醛等和合。

2. 修饰剂(Modifier)

修饰剂又叫变调剂,它的作用是调整香气,使香精增添某种新风韵。修饰剂的香气与主香剂不属于同一类型。如:茉莉香精常以玫瑰样香气的原料来变调;而玫瑰香精又常以茉莉或其它花香的原料来变调。

三、定香剂(Fixative)

定香剂的作用主要就是延长香精中某些香料组分(或者是整个香精)的挥发时限,同时使香精的香气特征或香型能保持较稳定而持久。定香剂的沸点较高(即难挥发),通常在200℃以上。

定香剂本身可以是一种香料,也可以是一种没有香气或香气极弱的物质。但也需指出,某种定香剂对某些香料的定香效果,会因客观环境条件的不同而有变化,所以对定香剂的选择,也要根据具体情况而定。

定香剂可分为动物性定香剂、植物性定香剂、合成定香剂。

1. 动物性定香剂

常用的是四种:麝香、龙涎香、灵猫香及海狸香。该四种定香剂用在香精中,不但能使香气持久,而且能使整个香气柔和、圆熟

和生动。由于动物性香料物稀价昂，一般很少使用，而在高档名牌香精中会使用少许。麝香应用广泛；龙涎香宜用于古龙型；海狸香宜用于男用香精和皮革、东方、檀香型香精中；灵猫香比麝香香气优雅，通常可作高级香水香精的定香剂。

2. 植物性定香剂

该类定香剂品种较多，一般是以精油、香树脂、净油、浸膏等使用，它们除具有定香作用外，又因为香气不同而有时兼有调和修饰的作用。

3. 化学合成的定香剂

可作为定香剂的合成香料很多，一般都是沸点较高，蒸气压较低的品种，它们中多数具有一定强度的香气，有些则是无香或香气极微弱(如苯甲酸苄酯)。

总之，定香剂的选择恰当与否，对香精的香气是否持久，香型是否能长时间保持一致有一定的影响，所以用量要适当，既要能起定香作用，又不能妨碍主香剂，使香精的香气逐渐散逸，要恰到好处。

四、头 香 剂

头香剂也称顶香剂，是比较容易挥发的原料，用以使整个香气突出。头香剂的香气也就是人们嗅辨香精时最初片刻的香气印象，即头香。

1. 基香、体香和头香

根据香料挥发性及其在香精中的作用又可分为头香、体香和基香三类。

(1) 头香(Top Note) 头香是对香精嗅辨时最初片刻所感到的香气，也就是人们首先能嗅感到的香气特征。头香是香精整个香气中一个组成部分，一般是由挥发度高、香气扩散力较好的香料所构成。

(2) 体香(Body Note) 体香是在头香之后，立即被嗅觉感到

的香气,是香精的主体香气,代表着香精的主要香气特征,且能在长时间中保持稳定和一致,是香精香气的主要组成部分。

(3) 基香(Basic Note) 也称尾香,是香精的头香与体香挥发后,留下的最后的香气,这部分香气一般可以持续数日之久。

2. 头香剂的作用

头香剂使整个香气突出,给予人们最初片刻的香气印象,使香精香气明快透发。好的头香剂给顾客以先入为主的好感,使其加香产品受到青睐。现时常用果香、醛香作头香。

3. 常见的基香、体香和头香剂(见下表)

基 香	体 香	头 香	基 香	体 香	头 香
茉莉净油	香茅油	香柠檬油	桃 醛	乙酸苄酯	苯甲醛
茉莉浸膏	橙花油	柠檬油	茉莉醛	乙酸香茅酯	乙酸乙酯
橡苔净油	香叶油	柑橘油	香兰素	乙酸香叶酯	
橡苔浸膏	丁香油	橘子油	硝基麝香	龙 脑	
广藿香油	百里香油	薰衣草油	桂 醇	丁香酚	
岩兰草油	松油醇	薄荷油	金合欢醇		
依兰油	香叶醇	迷迭香油	香豆素		
柏木油	香茅醛	芳樟醇	(甲基)紫罗兰		
檀香油	葵 醛	辛 醛	酮		

第三节 香精的调配

我们在掌握了香料的性能、香气特征、香韵、香料应用范围、各香料间的香气异同和代用等“辨香”基本功后,才能进行香精的调配工作。目前,我国调香工作者一般采用“三步法”,或称“三要点”方法来进行香精的处方。

一、香精配方的确定

1. 三步法

所谓“三步法”即“明体例,定品质,拟配方”,现分述于后。

(1) 明体例 简单地说,就是要求运用论香和辨香的知识与能力,去明确所要设计的香精应该用哪一种或几种香韵去组成哪种香型,这是进行香精处方的第一步,也是最基本的要求。

例如:仿制某种天然香料(精油、净油等),首先要弄清它归属的香气类别,然后尽可能查阅有关其成分分析的资料,再用嗅辨的方法或用嗅辨与仪器分析相结合的方法,对其主要香气成分及一般香气成分有所了解,做到心中有数。

如果仿制某一个香精或加香产品的香气,首先用嗅辨的方法大体上弄清其香气特征、香气香型类别以及在使用及挥发过程中香气演变情况,判定它由哪些香韵组成,每种香韵主要来自哪些香料,如有条件,最好与仪器分析法相结合来判定由哪些香料组成,以及每种香料大致相对配比情况。

在创香时,首先要根据香精的使用要求,构思拟出香精香型的主要格局和其中各香韵拟占的比例大小,再考虑各香韵比例大小及主次关系。

以上就是香精处方的第一步——明体例。在这一步,调香工作者的审美观点和想像力都是很重要的。

(2) 定品质 在明体例之后,第二步是定品质,即在明确了香精香型与香韵的情况下,按照香精的应用要求,确定香精中所需要的香料品种及其质量等级。

香料品种及其质量等级的选择,一是要根据香精中各香韵的要求,二是要根据香精应用的要求,三是要根据香精的档次(即价格成本的要求)。

(3) 拟配方 拟配方是香精处方方法的最后一步,就是通过配方试验来确定香精中应采用哪些香料品种和它们的用量。有时还要确定香精的调配工艺与使用条件的要求等。

拟配方主要分两个阶段:

第一个阶段:主要是用嗅感评辨方法进行试配,打小样进行

配方的初步确定,即使香精香型、香韵达到要求,头香、体香、基香之间达到互相协调,持久性与稳定性都达到预定要求,使香精的配方、香气从整体上达到要求。

第二个阶段:将小样进行应用试验,以最后确定香精的配方,同时还要确定其调配方法,介质中的用量和加香条件以及有关注意事项。

2. 小样的配制方法

小样的配制方法一般有两种方法。

一种方法是先通过初配取得香精的“体香部分”的配方,再以“体香小样”为基础加入基香或头香香料,经过试配,最后取得香精的初步全部配方。当然在取得“体香部分”配方后,在试加入基香和头香香料过程中,有可能对已初步确定的配比需略作调整以使试样在香气上和谐,香气达到要求。需要说明的是,在试配“体香部分”时,如是仿天然香料或加香产品香气或香精时,可先从少数几个体香“核心”香料品种开始初配,找出它们最适宜的配比,然后再逐步加入其它部分的体香香料,来取得“体香部分”的配方。如是创拟一个香精,“体香部分”的香气要能体现出创拟者的整体构思格局。

该方法比较适合初学者,通过如此分步评估试配的方法可以帮助初学者逐步掌握不同香料间香气和合、修饰与定香效果以及它们之间的相互抵触、损伤作用等,也可对香气逐渐积累,减少初学者盲目去“碰”的侥幸心理。可以扎实而深刻地去摸索各种实践经验。

第二种方法是直接进行香精的初步整体配方的拟定和小样试配。即在处方时经仔细考虑后,在配方单上,一次写出所用的香料品种及其配比用量(一般先写头香,再写体香,最后写基香部分,也包括和合、修饰、定香等作用的香料或辅料)。然后经小样试配,评估,修改再试配,再评估。直到小样的整体香气效果达到要求,确定配方为香精的初步配方。

该方法适合于有一定香精处方经验的调香工作者,对调香工作人员要求比较高。

在试配小样中,要注意以下各点:

(1) 要有一定式样的配方单,并应注明下述内容:

- ① 香精名称或代号。
- ② 委托试配的单位及其提出的要求(香型、用途、色泽、档次、价格等)。
- ③ 处方及试配日期及试配次数的编号。
- ④ 所用香料(或辅料)品名、规格、来源、用量、价格等。
- ⑤ 处方者与配样者签名。
- ⑥ 对每次试配小样的评估意见。

(2) 对香气强度高或固态树脂态的香料品种,可事先用适当的纯净无臭的有机溶剂(如邻苯二甲酸二乙酯)或香气极微的香料(苯甲酸苄酯、苄醇)等稀释至5%~10%,甚至更淡些来使用。

(3) 配方中各种原料(包括辅料),一般用质量分数。

(4) 试配小样时,为便于计算及节约用料,宜用10g或5g。

(5) 对固体料(如粉末状或微细结晶状)可直接称量,并可搅拌使其溶解。

对室温中呈极粘稠不易直接倾倒的香料,可用温水熔化后称量。切不可直接加热(以减少香气损失等)。

(6) 称样用的容器、工具均应不沾染任何杂气并洗净、干燥。

(7) 初学者在配小样时,最好在每加入一种香料前要与配方单注明的逐一核对、嗅辨,以防出差错。并在每种香料加入混匀后,再嗅辨香气情况。

(8) 每次试配完小样,都要有解说(对香气评估情况)。

(9) 对小样配方,粗算原料成本,以便控制成本。

(10) 其它需要补充说明的问题。

二、调香三角形

根据香料在香精中挥发程度不同,可将香料分为基香、体香和头香三部分。从香料来源考虑,香料又可分为动物香料、植物香料和合成香料三大类。

如图7-1,既可以进行香料分类,同时也表明了各类香料之间的内在联系和过渡关系。

从图中可看出,植物香料、动物香料和合成香料分别处于三角形的顶点。

三角形每一边上的香料性质相似,如柑橘香和果香相似而奶香和木香的香气则不相似。

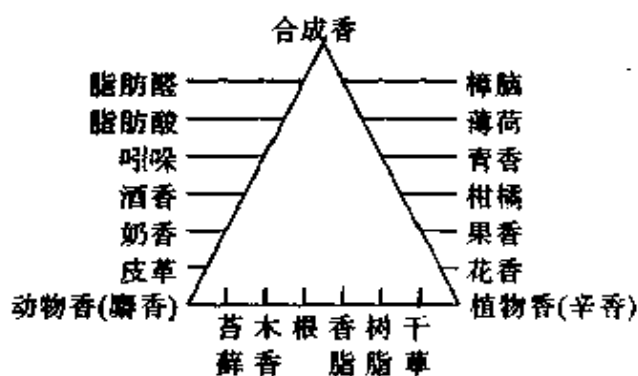


图 7-1 调香三角形

下面以调配玫瑰(Rose)型香精为例,简单说明在调香中如何运用该图。

玫瑰品种繁多,其香气也各有千秋。调香前首先要明确所配香精的香气特征、香韵以及体现它们的主要香料(基香香料、体香香料、头香香料)。

如:体现玫瑰型香气的香料通常由苯乙醇、乙酸苯乙酯、乙酸二甲基苄基甲酯、苯乙酸乙酯等作体香剂。而香茅醛、香叶醇、乙酸香叶酯等具有天然玫瑰主香成分。上述这些原料可体现玫瑰主香,但从透发性考虑需加入头香剂。能体现玫瑰香气的头香剂常有甲酸香叶酯、甲酸香茅酯、苯乙醛、玫瑰醚等。另外,为了使香精香气更加生动,透发可选择叶醇、庚酸甲酯、香柠檬油(同边线青香型、柑橘型),为了增加天然感,还可在三角形对边上选择出脂肪族醛型中的壬醛,动物香中的麝香T,根型中的鸢尾根油,香脂中的秘鲁香脂油等。经过如此反复调配后的香精,才能香域宽厚,香韵丰满,达到令人满意的效果。

三、香精调配实例

花香型香精的调配是日用化学品香精调配技艺的基础与关键,其中尤以玫瑰、茉莉为最常见。在这里我们主要介绍玫瑰香精和茉莉香精调配方法。

1. 玫瑰香精

(1) 明体例 在日用化学品香精的花香型中,玫瑰香型是最主要、最常见的。玫瑰品种繁多,有的以香胜,有的以色美,有的以形称,但从香气角度来说以下6种有一定代表性:

- ① 紫红玫瑰——正宗玫瑰香气,浓甜(盛甜)。
- ② 红玫瑰——正宗玫瑰香气,纯甜。
- ③ 粉红玫瑰——清甜香气。
- ④ 黄玫瑰——干甜香,偏木香。
- ⑤ 白玫瑰——蜜蜡甜香,浓烈的醛香。
- ⑥ 野蔷薇——辛甜,稍带麝香气。

总之,玫瑰香精是正宗的甜韵,是三种甜香气的合韵,是醇甜(玫瑰甜)、蜜蜡甜(脂蜡甜),酿甜(酒香甜)三甜合一。

(2) 定品质 在明确了玫瑰香精是正宗甜韵,是三甜合一的体例基础上,根据不同玫瑰香精的品质、应用要求和档次,我们可以确定香原料品种,再通过试配确定香料品种的比例。

对于玫瑰香精常用的香料,按其在香精结构中的组分作用排列如下:

① 主香香料(主香剂) 玫瑰醇,香叶醇,香茅醇及其甲酸、乙酸的酯类,四氢香叶醇,苯乙醇,橙花醇,壬醛,除萘香叶油,山萩油,(人造)康酿克油,玫瑰醚等。

② 辅助剂(和合、修饰剂) 其中和合剂有:芳樟醇,金合欢醇,(甲基)紫罗兰酮,(异)丁香酚,羟基香茅醛,桂醇,二氢月桂烯醇,丁香酚甲醚等。修饰剂有:“桃醛”,“椰子醛”,辛(癸)醛(醇),二甲基苄基原醇及其乙酸酯,乙酸苄酯等。

③ 定香剂 结晶玫瑰, 硝基麝香, (乙基) 香兰素, 桂酸桂酯, 佳乐麝香, 苏合香制品, 秘鲁香膏制品等。

④ 增加天然感的香料 各种玫瑰浸膏和净油、精油, 金合欢浸膏、净油, 墨红浸膏、净油等。

(3) 示范性配方及解说

红玫瑰香精配方:

序号	香料品种	质量份	序号	香料品种	质量份
1	玫瑰醇	13	10	(人造)康酿克油	4
2	苯乙醇	10	11	芳樟醇	3
3	香叶醇	10	12	邻苯二甲酸二乙酯	8
4	香茅醇	9	13	苯乙二甲缩醛	2
5	柠檬醛	4	14	乙酸香叶酯	1.7
6	壬酸乙酯	3	15	紫罗兰酮	3
7	桂酸苯乙酯	5	16	玫瑰精油	4
8	丁香酚	3	17	玫瑰和合基	20
9	癸醛	0.3			

其中, 玫瑰和合基的原料为(质量分数/%):

苯乙醇	10	芳樟醇	2
香叶醇	70	丁香酚	5
香茅醇	7	苯甲酸	5
玫瑰醇	1		

制备: 将上述原料在玻璃三角烧瓶中混匀, 于沸水浴上搅拌加热6h(瓶口上要有吸水分离装置), 冷却, 备用。

红玫瑰是纯甜的格局, 是三甜(醇甜、蜜蜡甜、酿甜)合一。在配方中, 醇甜主要由玫瑰醇体现, 蜜蜡甜由癸醛体现, 酿甜则由壬酸乙酯、人造康酿克油体现。苯乙醇、香叶醇、香茅醇、乙酸香叶酯是玫瑰香精的主香原料, 丁香酚、芳樟醇、柠檬醛、紫罗

兰酮为和合剂。苯乙二甲缩醛为修饰剂，桂酸苯乙酯为定香剂。配方中柠檬醛和苯乙二甲缩醛为提调头香，玫瑰精油起增加天然感，笼罩全局的作用，玫瑰和合基补充体香。该方为中档红玫瑰香精。

2. 茉莉香精

(1) 明体例 茉莉香精与玫瑰香精同样是日用化学品香精中最重要和最常用的花香。

茉莉花香属鲜韵。花香中有清有浊有甜。在调香中应用的茉莉香可分“大花茉莉”香与“小花茉莉”香两种，前者较浓郁而浊香稍重，后者偏淡雅但清香较显。即大花茉莉浓鲜偏浊，小花茉莉雅鲜偏清。

(2) 定品质 由于大花茉莉浓鲜偏浊，多出自于对甲酚及其酸酯类、邻氨基苯甲酸甲酯、吲哚的香气，而小花茉莉雅鲜偏清，不宜用对甲酚及其酸酯类，而吲哚量可适当增加，从而在原料选用上应有区别。茉莉的清甜多出自乙酸苜酯、芳樟醇、茉莉酮、二氢茉莉酮、茉莉酮酸甲酯等。

① 主香香料 乙酸苜酯，乙酸芳樟酯，茉莉酮酸甲酯，二氢茉莉酮酸甲酯，乙酸苯乙酯，邻氨基苯甲酸甲酯，乙酸对甲酚酯，“茉莉酯”，“赛茉莉酮”，茉莉酮，吲哚， α -戊(己)基桂醛及其泄馥基，芳樟醇，白兰叶油，玳玳叶油等。

② 辅助剂 金合欢醇，香叶醇，香茅醇，玫瑰醇，二氢月桂烯醇，(甲基)紫罗兰酮，丙酸苜酯，苜醇等以上原料可作和合剂。

桃醛，椰子醛，丁香酚，桂醇，异丁香酚，二甲基苜基原醇及其乙酸酯等通常可作修饰剂。

③ 定香剂 苯甲酸苜酯，洋茉莉醛，各种麝香，安息香树脂，吐鲁、秘鲁浸膏等。

④ 增加天然感的香料 大花茉莉浸膏和净油，小花茉莉浸膏和净油，玳玳花油，依兰油，树兰油等。

(3) 示范性配方

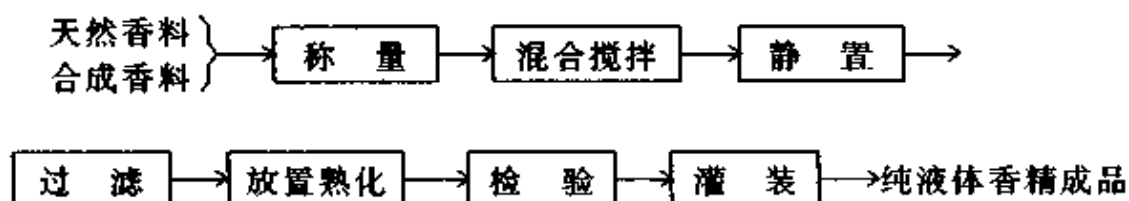
大花茉莉香精配方:

序号	香料品种	质量分数/%	序号	香料品种	质量分数/%
1	乙酸苄酯	32	8	吲 哚	0.55
2	丙酸苄酯	20	9	茉莉酯	5.0
3	苄 醇	5.0	10	苯乙醇	5.0
4	乙酸芳樟酯	2.0	11	丁香酚	2.2
5	芳樟醇	5.0	12	苯甲酸苄酯	5.0
6	二氢茉莉酮酸甲酯	15	13	大花茉莉浸膏	3.0
7	乙酸对甲酚酯	0.25			

在大花茉莉香精配方中要显出其浓鲜偏浊的香气特征,应加重吲哚的用量,而且需用乙酸对甲酚酯。不论大花或是小花均用乙酸苄酯、乙酸芳樟酯、二氢茉莉酮酸甲酯等为主原料。配方中丁香酚为修饰剂,苯乙醇为和合剂,苯甲酸苄酯为定香剂,用大花茉莉浸膏来增加天然感,笼罩全局。

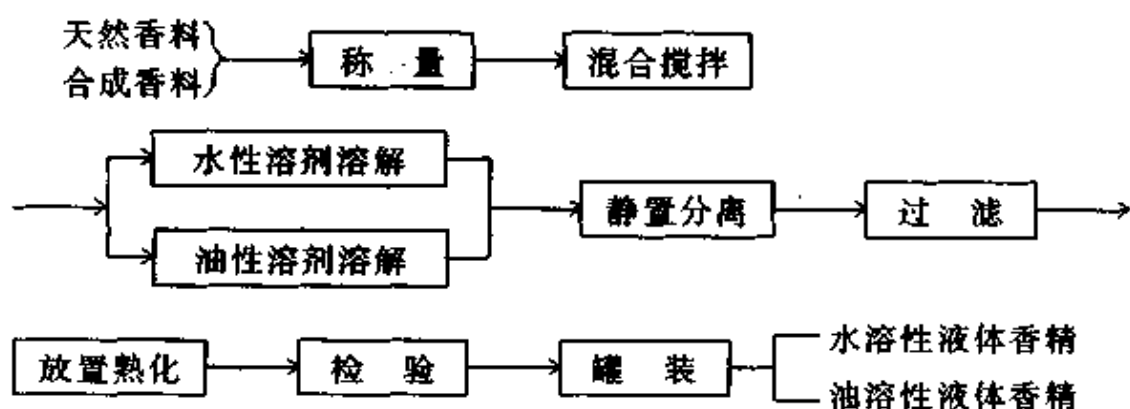
第四节 香精的调配工艺

一、不加溶剂的液体香精生产工艺



熟化是香精制造工艺中应该注意的重要环节之一,目前采取的最普遍的方法是把制得的香精在罐中放置一定时间使其自然熟化,使香精的香气变得整体和谐、圆润、柔和。熟化是一个复杂的化学过程,目前还不能用科学理论完全解释。

二、水溶性和油溶性香精

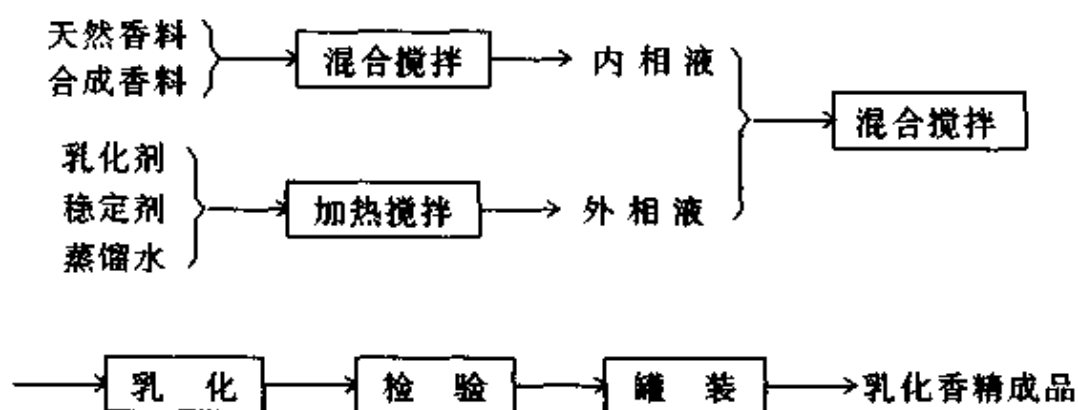


水溶性香精常用溶剂：40%~60%乙醇水溶液，加入量占香精总量的80%~90%。

也可用丙二醇、甘油溶液代替。

油溶性香精常用溶剂是精制天然油脂，加入量占香精总量的80%左右，也可用丙二醇、甘油三醋酸酯等代替。

三、乳化香精生产工艺



常用乳化剂：单硬脂酸甘油酯、二乙酰蔗糖六异丁酸酯等。

稳定剂：羧甲基纤维素钠、淀粉、果胶等。

乳化设备：高压均浆器、胶体磨。

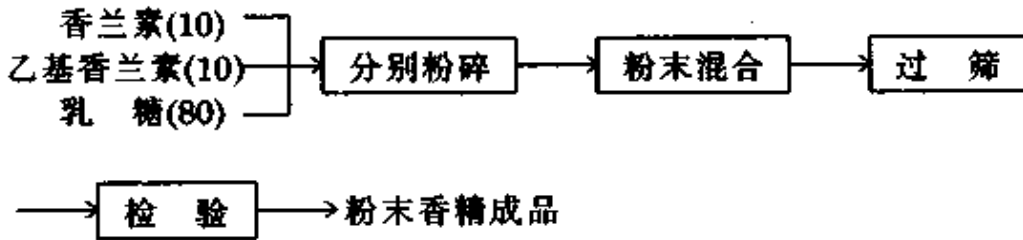
胶体粒度：分散粒子的最佳粒度直径1~2 μm 。

四、粉末香精生产工艺

1. 粉碎混合法

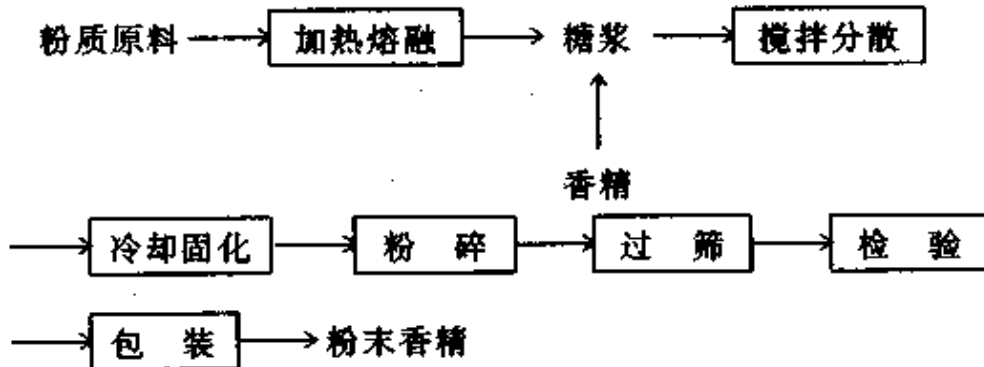
粉碎混合法是适用于所用香料均为固体时的最简便的方法。

以香荚兰粉末香精为例,其配方和生产工艺如下(括号内为质量分数/%):



2. 熔融体粉碎法

把糖质原料(如蔗糖、山梨醇等)熬成糖浆,加入香精,冷却,待凝固成硬糖后,粉碎成粉末香精。由于在加工中需加热,香料香气易损失,且易变质,吸湿性也较强,故在应用上受限制。



3. 载体吸收法

载体吸收法常用于制备粉类化妆品用的粉末香精,制成的粉末香精再与其它成分混合制成粉类化妆品。常用载体有精制碳酸镁和碳酸钙粉末。

4. 微粒型快速干燥法

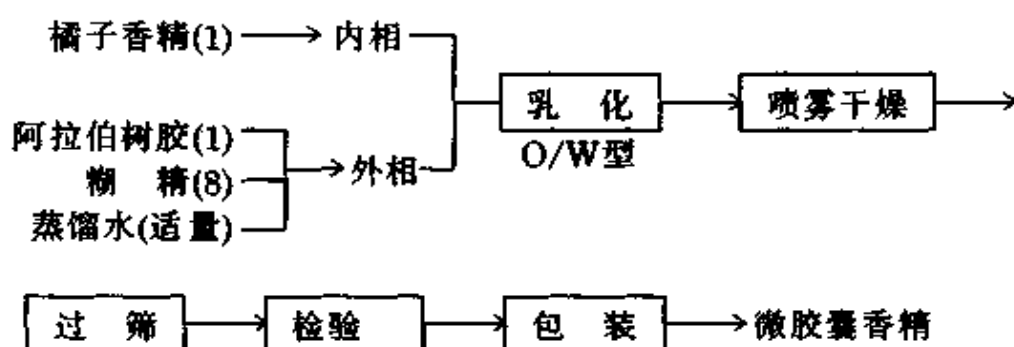
微粒型快速干燥法常用于制备冰淇淋、果子冻、口香糖以及粉末汤料中用的粉末香精。该类香精的制备首先在糊精、糖类的溶液或其它乳化液中加入液体香精,经搅拌充分分散后,用薄膜

干燥机快速减压干燥法或喷雾干燥法制得。

5. 微胶囊型喷雾干燥法

微胶囊型喷雾干燥法常用于制备粉末汤料、粉末饮料、混合糕点、果子冻等食品中以及在加香纺织品、工艺品、医药和塑胶工业中所用的香精。该类香精由于包裹在微型胶囊内，故具有香料成分稳定性好，香气持续存放时间长，贮运、使用方便等优点。

以橘子微胶囊粉末香精为例，其配方和生产工艺如下(括号内数值为质量份)：



如：明胶、阿拉伯胶、变性淀粉等天然高分子和聚乙烯醇等合成高分子通常作为形成胶囊皮膜的材料，也称为赋形剂。

第五节 香精的持久性、稳定性和安全性

香料、香精的质量，除表现在香韵、香型外，它们留香时间长短，香气相对稳定情况以及它们在使用或挥发过程中是否会引起加香产品使用效果，是否变质、变色以及对人体是否安全，也都是极为重要的因素。所以，我们在香精处方时必须恰当选择香料品种、用量，并要通过应用试验，证明各方面符合要求后，才能定方，不然会出现一系列的问题。如：发生香型变型，持久性减退，留香时间缩短，影响加香产品色泽和使用效果。如果对人体器官、肤、发有损害，我们更应在工作中严肃认真，也就是说，加香产品不能由于香精的使用而引起不良后果。

关于个别香料的香气持久性能、香气特征、定香效果、香气稳定性与安全性,在前面已作了介绍,因此,在这里我们将着重讨论香精的持久性、稳定性与安全性。持久性、稳定性与安全性对于香精来说是三个互相联系的要素,其中持久性、稳定性之间联系密切。

一、持久性

香气持久性是指香料、香精在一定的环境条件下于一定的介质(或基质)中的香气存留时间的限度。简单地说,即香气存留时间的长短。持久性越强越好,留香时间越久越好。

香料香气的持久性,大体上与它们的相对分子质量(或平均相对分子质量)大小,蒸气压的高低,沸点(或熔点)的高低,化学结构特点或官能团的性质,化学活泼性等有关。一般认为,持久性强的香料作为香精中的体香与基香。

香精香气持久性除了与其中各个香料的香气持久性和用量有关外,还与其中有些香料间的香气和合或定香性能有关。

二、稳定性

香精、香料的稳定性主要从两个方面来说:一是它们在香型或香气上的稳定性;二是它们自身以及在介质(或基质)中的物理化学性能是否保持稳定。

对合成与单离香料来说,由于它们是化合物或“单一体”,故香气理化性质相对比较稳定,而天然香料则是混合物,内部成分复杂,理化性能不同,所以稳定性较差。

香精的稳定性与天然香料相仿,由于它是由各种成分组成的,所以随时都会产生复杂的变化,直接影响着香精的稳定性。

通常影响香精稳定性的主要有以下几个方面:

(1) 香精中某些成分和空气中氧的氧化反应。

如:醛、醇和不饱和键的氧化反应。

(2) 香精中某些成分遇光照发生物理化学反应。

如：某些醛、酮及含氮化合物受光照发生反应。

(3) 香精中某些成分之间发生化学反应。

如：酯的交换反应，酚醛缩合，醇醛缩合，泄馥基形成，酯化等。

(4) 香精中某些成分与加香介质出现配伍不容性。

如：出现破乳、浑浊、水解等情况。

(5) 香精中某些成分与加香产品包装材料发生反应。

由于上述几个方面的影响，香精在加香介质中会导致下列现象出现：

① 香型或香气发生变化。

② 加香产品产生变色或出现浑浊、破乳、沉淀物析出。

③ 加香产品使用功能受到影响。

④ 加香产品的包装容器内壁发生变化。

因此香精的稳定性直接影响着加香产品的稳定性，所以我们必须严格考察香精的稳定性。通常是通过“架试”的方法，即在模拟正常存放或使用条件下，在不同间隔的时间内，用感官或物理化学方法，作必要的评估、测试或分析工作，但往往需要几个月或一年的时间。为了缩短时间，我们也可以采用一些快速强化法来考察香精的稳定性，如加温法、冷冻法、光照法。

总之，香料、香精的稳定性问题是我们在处方时不能忽视的一个重要方面。要严格考察每种香料的理化性质，每种香精在介质中的香型香气以及理化性能的稳定性的稳定性，做到“心中有数”，确保加香产品的质量。

上述两个方面是相互关联的。

三、安 全 性

随着人民生活水平日益提高，香精、香料的应用范围日益扩大，与人们日常生活接触逐渐增多。由于涉及到人的安全问题，人

们越来越重视香料、香精的安全性问题。

香精的安全性是依赖于其中所含的香料与辅料是否合乎安全性,所以在设计香精配方时,要根据该加香成品的使用要求来选用包括持久性、稳定性与安全性均合适的香料与辅料,三者不可偏废。

1. 世界上的香精、香料管理机构

目前世界各国对香料管理检验和使用管理均很重视。常见的管理机构如:

食用香料安全方面: 美国的食品与药物管理局(Food and Drug Administration 简称: F.D.A)是主管食用香料安全使用的政府组织。欧洲国家共同组织的欧洲委员会(Council of Europe 简称CE),对食用香料的安全使用也有正式规定。民间组织(美国)的食用香料制造者协会(Flavoring Extract Manufacturer's Association,简称FEMA),则主要从事关于食用香料毒性及使用剂量的研究并公布GRAS品种名单。美国食用化学品法规(Food Chemicals Codex简称FCC)是在政府支持下编订的。

在日用香料、香精方面: 日用香料研究所(Research Institute for Fragrance Materials Inc简称R.I.F.M)是一个民间组织,在1966年由43家在世界上有一定规模和影响的香料香精企业出资,在美国成立的实行自己行业内自己管理的办法,主要从事香料的安全问题研究。

R.I.F.M进行的有关毒理学方面的测试项目主要有:

- (1) 大白鼠的口服急性毒性LD₅₀试验。
- (2) 家兔的急性皮肤毒性LD₅₀试验。
- (3) 家兔皮肤刺激性试验。
- (4) 人肤刺激性试验。
- (5) 人体过敏化试验。
- (6) 在动物皮肤上进行光敏化毒性试验。
- (7) 在动物上进行代谢作用的试验。

(8) 药理学试验。

(9) 吸入毒害试验等试验。

但R.I.F.M不作出“肯定可用”或“不准使用”的决定,只是写出专论陆续登载在“食品与化妆品毒理学”。

国际日用香料香精协会(International Fragrance Association简称I.F.R.A)是民间组织,现共有13个成员组织(如比利时,德国,法国,意大利,荷兰,日本,西班牙,瑞士,澳大利亚,巴西,墨西哥,美国,英国)。I.F.R.A与R.I.F.M协作,相互交换有关这方面的情报,各成员组织提出限制使用日用香精的香料品种或建议。

I.F.R.A对于安全性试验的项目与内容至少为以下六个方面:

① 急性口服毒性试验。

② 急性口服毒性试验的 $LD_{50} < 500\text{mg/kg}$ 时,要进行急性皮肤毒性试验。

③ 皮肤刺激性试验。

④ 眼睛刺激性试验。

⑤ 皮肤接触敏化作用试验。

⑥ 光敏中毒和皮肤光敏化作用试验。

在我国由有关单位参加的全国食品添加剂标准化技术委员会专家审定,由卫生部提出了737种允许使用和暂时允许使用的食用香料。

2. 毒理评价和使用标准

对于化合物来说,实际上几乎没有绝对无害的,关键在于严格管理和安全使用。

毒性是指某种物质对机体造成损害的能力,毒害是指在拟定的数量和方式下,使用某种物质而引起损害的可能性。毒性与毒害不仅涉及物质本身的化学结构与理化性质,还与有效浓度或剂量,作用时间及次数,接触途径与部位,物质的相互作用与机体的机能状态等条件有关,毒性强弱或剂量大小,对人体都有

一个剂量-效应关系和剂量-反应关系的问题。

评价食品添加剂包括食用香料毒性的大小,常用下列标准描述:

LD₅₀(mg/kg体重)——半数致死量

ADI(mg/kg体重)——人每日允许摄入量

MNL(mg/kg体重)——最大无作用量

最常用的毒理试验动物是大、小白鼠和兔子等啮齿类动物,有时要用非啮齿类动物狗或猴子来验证啮齿类动物的试验结果。受试物质主要采用经口方式进入动物体内,在国际上食品添加剂毒性大小最常用LD₅₀来表示。LD₅₀数值愈小,表示毒性愈大。

3. 毒性大小的分类

毒性程度	LD ₅₀ (mg/kg体重鼠,口服)
极大	<1
大	1~50
中	50~500
小	500~5000
极小	5000~15000
无害	>15000

第六节 日用香精的应用及配方

在前面我们讲述了香精的调配方法。日用化学品种类繁多,对香精香气的要求与质量也不同。我们应该按照不同的要求来拟定符合具体要求的香精配方。

香精的应用配方的形成一般可以分三个阶段:

第一个阶段是按加香产品香型、使用情况以及加香介质的性能进行处方试验,试配出符合要求的香精试样(即小样试配)。

第二个阶段是将小样进行应用试验,即按照加香工艺条件将小样加入到加香介质中试验,测试其持久性、稳定性与安全性,在

认定合乎要求后再进行下步工作。

第三个阶段,将小样进行放大,做加香产品加香试验,观察实际效果,还应将加香产品试样送客商试用以征求意见,并根据评估结果做必要的香精配方调配。

下面我们来简单介绍几大类常见日用化学品的应用香精配方。

一、香水类用香精

香水类产品主要依据其中所含香精量的多少分香水、化妆香水(盥用香水)、花露水。香水类产品主要是由香精、新鲜蒸馏水(或去离子水)、色素、抗氧剂(防腐剂)等组成。简单地说,香水类产品就是香精的乙醇溶液,因此香水类产品用的香精在技术上要比其它所有香精复杂,难度也大。头香、体香与基香之间不连贯,不和谐或者是头香不轻飘,体香欠丰满,基香力不足等都会在乙醇这一稀释剂中暴露无遗。

因此,作为香水类香精必须具备如下条件:

- (1) 香气和谐,协调。
- (2) 香气应该细腻、优雅、新颖。
- (3) 香气浓郁,扩散性好,使香气四溢。
- (4) 具有新奇有力的头香,能引起人们的好感与喜爱。
- (5) 有一定的留香能力,且在人肤上合乎安全要求,在织物上不留有斑迹。

香水类香精的香型是多种多样的。如:玫瑰型、茉莉型、薰衣草型、麝香型、松针型,还有各种经典式的香型等。但是无论何种香型,一般都是由花香型中的八个韵调以及非花香型中除酒香、蜜甜香以外的其它几个韵调形成的。

在香水类产品中,香水的香精含量最高,一般在15%~25%。乙醇浓度80%~90%;其次是化妆香水香精,含量在8%~10%,乙醇浓度一般为85%;花露水香精含量最少,一般在5%左右,乙醇浓度一般为75%左右。

素心兰香精的配方见下表:

序号	原料名称	质量份	序号	原料名称	质量份
1	香柠檬油	50	10	香叶油	10
2	香柠檬醛	14	11	香豆素	10
3	白兰叶油	12	12	香兰素	20
4	铃兰醛	30	13	兔耳草醛	20
5	苯乙醇	40	14	甲基紫罗兰酮	10
6	岩兰草油	20	15	檀香油	50
7	丁香酚	20	16	α -己基桂醛	40
8	酮麝香	5	17	岩蔷薇净油	30
9	依兰油	40			

二、洗涤用品类用香精

洗涤用品可以区分为日用、工业用、卫生用和其它专门用途的洗涤用品。如洗衣皂、香皂等。合成洗涤剂(洗衣粉、清洗剂、洗发精)往往需要加香。加香的目的主要是使人们在使用产品过程中能嗅感到令人舒适的香气。另一方面,加香也是为了掩饰或遮盖基质所带有的令人不愉快或不良的气息。

在选用香精时应注意:

(1) 香型要恰当。

(2) 香精要与加香介质的物理与化学性能相适应,不能由于加入了香精而使介质出现破乳、变色、浑浊等现象。

(3) 香精对人肤、发、眼要符合安全性。

(4) 在被洗涤的物体上不应留有斑迹,要与加香工艺条件相适应。

洗涤用品类香精香型也是多种多样。不同用途的产品有各自不同的香型特征。如洗衣皂常用杏仁型、香茅型、草香型,香精配方简单,加香香精用量为0.5%~1%;香皂常用香型有檀香型、力士型、茉莉型、佳美型、果香型、青香型,香精用量为0.8%~2%;液体皂一般在0.2%~0.5%。

在配制香皂香精中不宜多用醛类或酯类香料品种,宜用相应的缩醛类、腈类或醇类等。另外,某些合成香料品种可采用其低规格的或其粗制品。

对于洗衣粉,可选用与香皂相同的香型,而洁洁灵则宜选用果香型、蔬菜型等。香精用量一般为0.1%~0.5%。在配制香精中宜多选用一些香气气势较强的香料,另外对洗衣粉应选用耐碱性较好且留香力强的品种。总之,它们的香精配方相对说比较简单,成本也较低。

香波、洗发精一般常用果香型、青香型、草香型等。要求香精有一定的留香能力,在配制香精时应选用对皮肤刺激性小,且不伤害眼睛(对婴幼儿用的更要注意)的原料,另外香料品种不能影响产品色泽,且水溶性好。香精用量一般为0.5%左右。

三、膏霜类用香精

膏霜类产品主要是为了滋润保护皮肤,其中有的可用于美容化妆时打底或卸妆,清洁皮肤等。总之,这类产品应具有舒适、愉快的香气,整体香气要细腻、文雅,留香时间长,香型要轻、新鲜。如:玫瑰、茉莉、三花型、铃兰型等。

膏霜类用香精的配制在香料品种选择上应注意:

(1) 选择刺激性弱,稳定性好的香料,防止引起不必要的皮肤刺激。

(2) 选择不易引起介质变色的原料,因膏霜类产品一般色泽洁白或色泽淡雅。

(3) 在膏霜香精中不要选用树脂浸膏,因其对皮肤毛孔有阻塞作用。

(4) 选用的香料品种要与介质性能相配伍,防止出现破乳等现象。

(5) 要考虑介质的酸碱性问题。

另外,在膏霜香精中可大量使用醇类和酯类化合物。香精用量为1%左右。

四、粉类用香精

粉类产品主要有香粉、爽身粉、痱子粉等化妆品,主要用于美容。其香精一般要求香气浓郁、甜润、醇厚、花香生动而持久,所以一般用重香型,在香料品种选用上可用天然香料(如浸膏),还可用高沸点挥发性差的香料,如香豆素、香兰素、紫罗兰酮、岩兰草油、洋茉莉醛、硝基麝香等。

爽身粉、痱子粉主要用来润滑肌肤,防痱,吸汗。因此,在香型上宜选用清鲜爽凉的香型,如薰衣草、铃兰、橙花。在香料选用上可增大薄荷、龙脑、桉叶油用量。

香粉类香精用量为0.5%~2.5%。

爽身粉、痱子粉香精用量一般为0.2%~1.0%。

五、唇膏用香精

唇膏分两类,一类是口红,一类是口白,这两类的加香要求比较严格,香精中所用香料必须是允许食用的,且对口唇无刺激,能掩盖介质所用原料的油膩气息,不干扰或影响唇膏色泽、光彩和稳定性。

唇膏所用香型大多是果香型、玫瑰、桂花等香型。香精用量一般为0.8%~2%。

六、洁齿品类用香精

洁齿品类产品主要是牙膏、牙粉,由于它们均在口中使用,所以要求香精可以入口,防腐性好,口感好,清凉爽口,即香料品种为食用香料,香精配方中可不用定香剂,可增大留兰香油、橘子油、薄荷油、柠檬油、香柠檬油用量。常用香型有:留兰香型、水果型、薄荷型、冬青型、桉叶型等。香精用量一般为0.5%~2%。

七、发用、肤用、油蜡类用香精

发用油蜡类制品主要有发油、发脂或发蜡。

肤用油蜡制品主要有防裂油膏等。

其中发油、发蜡或发脂产品常用香型为玫瑰、茉莉、紫丁香等。在香精处方时要选用对发、肤无刺激性,能掩盖介质不良气息,并且油溶性好而又不导致介质变色或产生沉淀的香料品种。香精用量一般在0.2%~0.5%。

对于防裂油膏等肤用油蜡制品,常选用香气浓烈,沉厚的香型以掩盖介质的不良气息,故多选用油溶性好,对人肤无刺激性,香气强度大,能掩盖介质不良气息的原料。香精用量一般在1%左右。

思 考 题

- (1) 调香有哪些要求?
- (2) 香精按香型、用途及剂类可分为哪几种香精?
- (3) 香精的基本组成是什么?
- (4) 简述“三步法”的基本内容。
- (5) 如何应用调香三角形进行香精的调配?举例说明。
- (6) 写出玫瑰香精的配方并加以解说。
- (7) 写出小花茉莉的配方并加以解说。
- (8) 简述不加溶剂的液体香精、水溶性和油溶性香精、乳化香精、粉末香精的生产工艺。
- (9) 香精、香料、香气的持久性的含义是什么?
- (10) 影响香料持久性的因素有哪些?
- (11) 香料、香精的稳定性主要指哪两方面内容?
- (12) 哪些方面影响香精稳定性?
- (13) 香精的安全性主要依赖于什么?
- (14) 世界上香精香料安全性管理机构主要有哪些?
- (15) 毒性大小的分类是怎样的?
- (16) 香水类香精应具备什么条件?
- (17) 洗涤用品类用香精在选用时应注意什么?
- (18) 膏霜类香精在香料品种选择上应注意什么问题?

第八章 实 验

实验一 辨认天然香料的香气

一、实验目的

通过实验,掌握20种天然香料的香气。

二、药品及仪器

天然香料20种;
闻香纸。

实验二 辨认合成香料的香气

一、实验目的

通过实验,掌握30种合成香料的香气。

二、药品及仪器

合成香料30种;
闻香纸。

实验三 香基的调配

一、实验目的

香基应具有一定的香气特征或代表一种香型。它虽是一种香精,但不作为直接加香使用,而是作为香精中一种香料来使用。也

就是说,是一种简单的香精,通过香基的调配掌握香精的调配。本实验可拟定玫瑰香基的调配。

二、实验原理

玫瑰是正宗的甜韵,是醇甜、蜜蜡甜与酸甜三种甜香气的合韵。玫瑰品种繁多,一般以紫红、红、粉红、黄、白、野蔷薇六种玫瑰为代表香气。我们在此配制红玫瑰香基。红玫瑰为正宗玫瑰香气,纯甜。

三、实验仪器

香原料: 20种左右;
闻香纸;
电子天平。

四、实验步骤

(1) 明体例 确定所要配拟的香基所属香型,该香型由哪些香韵及香料组成。

(2) 定品质 根据香基的质量等级、香型、应用要求,具体确定香料品种(如主香原料、和合剂、修饰剂、定香剂、增加天然感的香料)。

(3) 拟配方 在明确了所要配拟香基的体例、品质后即可根据“三步法”进行配方的拟定,称样,样品评辨。经过反复配制,修改,最后得到香型香气、持久性、稳定性、安全性等均达到要求的香基。

实验四 茉莉香精的调配

一、实验目的

茉莉香精是日用化学品香精中最重要和最常用的花香。通过它的调配,使学生初步掌握简单的香精拟配,进一步掌握“三步法”在香精调配中的应用。

二、实验仪器

香原料: 40种左右;

闻香纸;

电子天平。

三、实验步骤

(1) 明体例 确定所要配拟的茉莉香精属正宗鲜韵,花香中有清有浊带清甜。在调香上可分大花茉莉、小花茉莉两种。小花茉莉雅鲜偏清,大花茉莉浓鲜偏浊,因此,在原料选用上,前者可用吲哚,不宜用乙酸对甲酚的酯类,而后者除需用吲哚外,还应选用乙酸对甲酚的酯类。

(2) 定品质 根据香精的质量等级、香型、应用要求,具体确定香料品种(如主香原料、和合剂、修饰剂、定香剂、增加天然感的香料)。

(3) 拟配方 在明确了所要配拟香基的体例、品质后即可根据“三步法”进行配方的拟定,称样,样品评辨。经过反复配制,修改,最后得到香型香气、持久性、稳定性、安全性等均达到要求的香基。

实验五 玫瑰香精的调配及加香

一、实验目的

玫瑰香精是日用化学品香精中最重要和最常用的花香。通过它的调配使学生初步掌握简单的香精拟配,进一步掌握“三步法”在香精调配中的应用。同时把所配香精进行应用试验——加香,检测所配香精的持久性、稳定性与安全性等方面是否达到要求。

二、实验仪器

香原料: 40余种;

闻香纸;
电子天平;
玻璃棒,一支;
加香介质: 20~40g(膏霜)。

三、实验步骤

(1) 明体例 玫瑰是正宗的甜韵,是醇甜、蜜蜡甜与酿甜三种甜香气的合韵。玫瑰品种繁多,一般以紫红、红、粉红、黄、白、野蔷薇六种玫瑰为代表香气。

紫红玫瑰——正宗玫瑰香气,浓甜。

红玫瑰——正宗玫瑰香气,纯甜。

粉红玫瑰——清甜香气。

黄玫瑰——干甜香,偏木香。

白玫瑰——蜜蜡甜香,浓烈的醛香。

野蔷薇——辛甜,稍带麝香样香气。

在此我们可任拟选一种玫瑰进行调配。

(2) 定品质 根据香精的质量等级、香型、应用要求,具体确定香料品种(如主香原料、和合剂、修饰剂、定香剂、增加天然感的香料)。

(3) 拟配方 在明确了所要配拟香精的体例、品质后可根据“三步法”进行配方的拟定,称样,样品评辨。经过反复配制、修改,最后得到香型达到要求的样品。

(4) 加香 取1%~2%(质量分数)的样品加入到适量加香介质中,室温下用玻璃棒均匀搅拌。存放一定时间,观察其持久性(香气是否变化),稳定性(色泽、外观是否变化)。

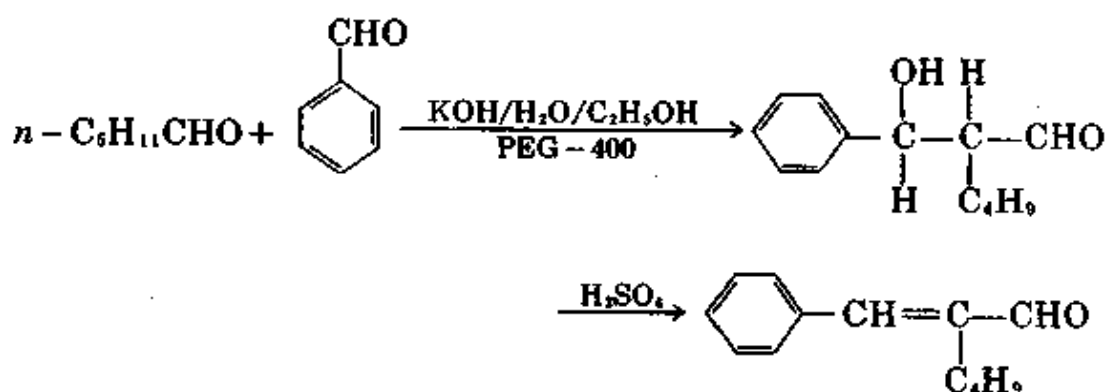
注意事项

(1) 实验中所需原料品种可由教师准备。

(2) 实验中香精试样可配制5g或10g。

实验六 α -丁基桂醛的合成

一、反应原理



二、实验仪器

搅拌器, 1个;
温度计, 1支;
回流冷凝器, 1个;
恒压滴液漏斗, 1个;
250ml三口烧瓶, 1个。

三、原料及投料量

苯甲醛, 15.9g;
正-己醛, 10g;
水, 50ml;
乙醇, 20ml;
氢氧化钾, 5g;
PEG-400, 5g。

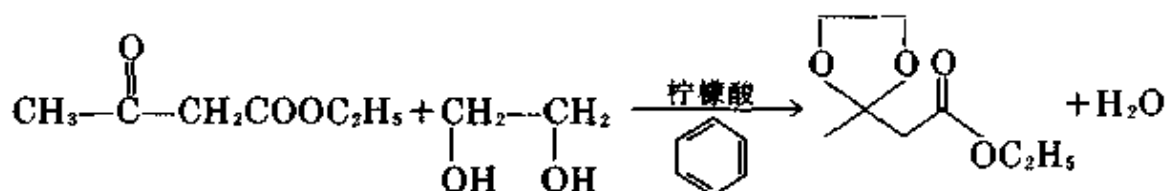
四、操作步骤

在一装有搅拌器、温度计、回流冷凝器和恒压滴液漏斗的

250ml三口烧瓶中,加入水、乙醇、氢氧化钾、PEG-400、苯甲醛,在搅拌下,保持55~60℃,于恒压滴液漏斗中慢慢滴加正-己醛,1h滴加完毕,再在56℃左右搅拌3h。然后,在搅拌下,慢慢滴加30% H₂SO₄,至pH=3~4,再搅拌回流0.5h。用15% NaOH水溶液中和,再用1,2-二氯丙烷150ml萃取1次。常压蒸馏,回收溶剂,减压蒸馏,收集130~138℃(1300Pa)馏分,得α-丁基桂醛17.74g,得率94.4%。α-丁基桂醛是一种淡黄色液体,相对密度d₄²⁰0.825,具有似茉莉、白百合花样香气。

实验七 苹果酯的合成

一、反应原理



二、实验仪器

搅拌器,1个;
油水分离器,1个;
回流冷凝器,1个;
温度计,1支;
1000ml三口烧瓶,1个;
分液漏斗,1个。

三、原料及投料量

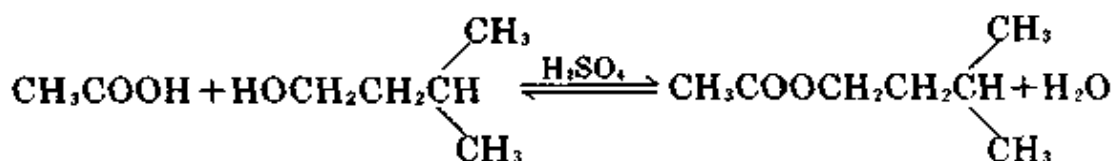
乙酰乙酸乙酯,130g;
乙二醇,74.4g;
苯,200ml;
柠檬酸,2g。

四、操作步骤

在一装有搅拌器、油水分离器(上装回流冷凝器)、温度计的1000ml三口烧瓶中,加入重蒸乙酰乙酸乙酯、乙二醇、苯和柠檬酸。加热至回流,至油水分离器内不再有水分出为止。冷却后,移至分液漏斗中,有机层用饱和食盐水洗,5%Na₂CO₃溶液中和,油状物在常压下蒸馏回收溶剂。蒸去水分后,减压蒸馏,收集99.5~101℃(2400Pa)馏分,得产物104.4g,得率为60%,折射率 n_D^{20} 1.4326; 相对密度 d_4^{20} 1.0858。

实验八 乙酸异戊酯的合成

一、反应原理



二、实验仪器

500ml圆底烧瓶, 1个;
油水分离器, 1个;
回流冷凝管, 1个;
500ml分液漏斗, 1个;
10ml量筒, 1个;
250ml蒸馏烧瓶, 1个;
100ml蒸馏烧瓶, 1个。

三、原料及投料量

异戊醇, 44g(0.5mol);

冰醋酸, 36g(0.6mol);
苯, 180ml;
浓 H_2SO_4 , 3ml;
饱和碳酸氢钠溶液, 100ml + 25ml;
无水 MgSO_4 , 6~7g.

四、操作步骤

在装有油水分离器、回流冷凝管的500ml圆底烧瓶内, 放入44g (0.5mol) 异戊醇, 36g(0.6mol) 冰醋酸, 180ml苯和3ml浓 H_2SO_4 ($d=1.84$), 将烧瓶置电加热套上加热回流, 随着回流的进行, 油水分离器中为苯和随它带出的反应时生成的水, 经分离, 积聚的苯则逐渐流回烧瓶。

将反应混合物加热回流3~3.5h.

反应完毕后, 将油水分离器内收集的苯和水放入量筒, 量出水量, 可得10ml左右, 将反应液移至500ml分液漏斗, 加入200ml水激烈振荡, 分出水层, 酯层依次用100ml和25ml饱和碳酸氢钠溶液洗涤, 然后再用50ml水洗涤, 酯层加6~7g无水硫酸镁干燥, 将酯层用250ml蒸馏烧瓶, 在电加热套加热蒸馏, 弃去110℃以前馏分(主要是苯, 倒入指定瓶内回收), 收集110~142℃的馏分, 后者用100ml蒸馏烧瓶进行第二次蒸馏, 收集138~142℃的馏分, 得率40%~45%。

乙酸异戊酯为无色带香蕉香气的液体, 俗称香蕉水。

注意事项

- (1) 大部分水在最初2h左右蒸出, 回流时间如在6~9h, 得率可达50.7%~60%。
- (2) 也可以先蒸去苯, 然后再洗涤。
- (3) 如果水和酯不太好分层时, 需添加10g食盐, 并充分混合。
- (4) 加 NaHCO_3 主要除去稀 H_2SO_4 及未作用的乙酸。
- (5) 在收集138~142℃以上馏分时, 最好调换冷凝管, 可避免异戊醇沾上乙酸异戊酯。

附 录

一、世界大香料公司情况介绍

编号	公司名称	主要情况
1	美国国际香料香精联合公司(IFF)	以生产、经营香精为主,还生产、经营天然和合成香料,在34个国家和地区有分公司
2	英国B.B.A联合公司	在国内外有25家公司,生产精油80多种,香料和化学品3000多种
3	法国Rhonepoulen集团公司	在美国设有分公司,以生产香兰素、萜类香料为主
4	法国Pierre Chauvet S.A公司	生产多种精油、浸膏等天然香料
5	瑞士Gi Vanden公司	生产合成香料、香精
6	瑞士Firmenich公司	主要生产食用、化妆用、皂用香精
7	德国Hearmann & Reimer公司	生产香料、香精,70%是香精
8	日本高砂香料公司	以生产合成香料和香精为主,如薄荷脑、洋茉莉醛、麝香T等

二、有关香气等级的实例

等级	香 气	实 例
第 一 等	清 香 甜 香 鲜 香 幽 香 果香兼花香 豆香兼花香 佳木香 动物香	兰花、紫罗兰、紫丁香、橙花 玫瑰、桂花、风信子、树兰 茉莉、白兰、栀子 水仙、金合欢 佛手、枸橼、香柠檬、葡萄 香荚兰豆、黑香豆 伽楠香、沉香 龙涎香、麝香

续表

等级	香 气	实 例
第 二 等	草木香中带花香 果 香 木 香 动物香	香叶、橙叶、白兰叶、玳玳叶、玫瑰木、玫瑰草 甜橙、柠檬 檀香、岩兰草根、广藿香、 麝香子、岩蔷薇、巨环麝香类
第 三 等	草木香中带清香 清香带凉气 甜香带辛香气 甜香带酸气 豆 香 木 香 动物香	香茅油 薄荷油、留兰香油、龙脑 桂皮油、月桂叶油 苧 烯 香兰素、香豆素、洋茉莉醛 愈创木油、柏木油、糖木油、人造檀香类 茛类麝香、硝基麝香类、人造龙涎香
第 四 等	草木香中带樟脑气 果 香	樟油 合成酯类、内酯类、食用香料
第 五 等	酸辛苦、油哈喇气重的、药草 气特重的	对异丙基甲苯、百里香酚、萘

三、部分香料的蒸气压和正常沸点

化 合 物	蒸气压 (25℃) /mmHg	正常沸点 /℃	化 合 物	蒸气压 (25℃) /mmHg	正常沸点 /℃
乙醛	337	22.4	正丁酸甲酯	32.6	102.9
甲酸甲酯	584	31.8	异丁酸乙酯	22.1	109.9
甲酸乙酯	243	54.5	丁酸乙酯	15.5	119.6
乙酸甲酯	218	57.2	异戊酸乙酯	8.1	134.3
乙酸乙酯	94.6	77.1	乙酸异戊酯	5.6	142.0
丙酸甲酯	85.3	79.8	α-蒎烯	4.4	154
甲酸丙酯	82.7	81.2	醛C ₇	3.4	155
异丁酸甲酯	50.4	92.6	大茴香醚	3.3	153.8
甲酸异丁酯	42.0	97.7	月桂烯	1.65	171.5
丙酸乙酯	36.5	99.2	桉叶油素	1.65	176.4
乙酸丙酯	33.6	102.0	对甲酚甲醚	1.2	175

续表

化合物	蒸气压 (25℃) /mmHg	正常沸点 /℃	化合物	蒸气压 (25℃) /mmHg	正常沸点 /℃
苯甲醛	1.1	178.1	醛C ₁₂	42	233
醛C ₈	850	172	乙酸香叶酯	34	243.5
乙酰乙酸乙酯	670	180.4	龙脑	33.5	212
苯乙醛	390	193.5	大茴香醛	32	248.3
苯甲酸甲酯	340	198.1	桂醛	29.5	251.0
薄荷酮	320	209	苯丙醇	23	235
醛C ₉	260		香叶醇	20.5	229.6
香茅醛	230	206.9	N-甲基邻氨基苯 甲酸甲酯	22	256
樟脑	202	204	α-紫罗兰酮	16.0	250
芳樟醇	165	198.3	香茅醇	15.1	224.4
苯二甲缩醛	130	220	丁香酚	13.8	252.7
乙酸苄酯	120	215.5	邻氨基苯甲酸甲酯	12	255
水杨酸甲酯	113	223	吡嗪	11.8	254
苄醇	115	204.5	茉莉酮	9.4	
庚炔酸甲酯	106	215	邻苯二甲酸二甲酯	7	284
乙酸对甲酚酯	105	208	兔耳草醛	6.7	270
乙酸芳樟酯	101	220	异丁香酚	4.5	266.5
乙酸龙脑酯	86	223	羟基香茅醛	4.4	250
乙酸薄荷酯	75	227	洋茉莉醛(液)	4.2	264.5
乙酸松油酯	64	225	结晶玫瑰		281
甲基壬基甲酮	62	230.6	香豆素	3	301.7
大茴香脑	58	239.5	香兰素	0.17	285
苯乙醇	54	220	水杨酸苄酯	0.15	368
甲酸香叶酯	50	226	萋子麝香(固)	0.025	
乙酸香茅酯	48	235	二甲苯麝香	0.01	
α-松油醇	48	217.5			
四氢香叶醇	46	219.5			

注: 1mmHg=133.3Pa.

四、测定香料物理常数和含量的标准

(一) 乙醇中溶解度测定法

GB/T 14457.1—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定单离及合成香料在规定温度下在乙醇中溶解度的方法。

本标准适用于含单一化学成分的单离及合成香料。

2 定义

溶解度：在规定温度下，1mL或1g的单离及合成香料全溶解于一定浓度的乙醇水溶液时所需该乙醇溶液的体积毫升数。

3 原理

各种单离及合成香料在不同浓度的乙醇溶液中有不同的溶解度。

4 仪器

4.1 量筒：具磨砂玻塞的10mL或20mL量筒，有0.1mL的分刻度。

4.2 移液管：1mL。

4.3 分析天平。

4.4 恒温水浴。

4.5 经校正的温度计：用以控制恒温水浴(4.4)温度，有0.1或0.2℃的分刻度。

5 试剂

除特别注明外，试验中所用试剂均为分析纯试剂，水为蒸馏水或纯度相当的水。

5.1 乙醇和水的混合液：乙醇的含量可以是：50%、60%、70%、

80%、90%和95%(V/V)。

5.2 制备混合液时,可按补充件将蒸馏水加到95%(V/V)分析纯的乙醇中,并用测定相应的相对密度进行校核。

6 操作步骤

准确量取或称取1mL或1g试样,置于量筒(4.1)中,按规定温度在水浴(4.4)中保温,用滴管缓缓地逐滴加入一定浓度的乙醇水溶液,每次加入后,均需摇匀,加入至溶液澄清时,记录加入乙醇溶液的毫升数,即为溶解度。或按产品标准中溶解度的规定,一次加入规定浓度及体积的乙醇水溶液,保温并振摇片刻,如能得到澄清溶液,即作为通过。

注:① 溶解度的测定,通常用乙醇作为溶剂,用其它溶剂时,将在有关产品标准中指出。

② 在测定时,如加入某种浓度的乙醇水溶液到10mL时,尚不能得到澄清溶液,可试用浓度较高的乙醇水溶液重新进行试验。

补充件: 乙醇和水混合液的制备

乙醇, % (V/V)	95%(V/V)乙醇 的需要量, mL	最后容量 mL	相对密度 (20/20℃)
95	1000	1000	0.8123~0.8130
90	948	1000	0.8303~0.8309
80	842	1000	0.8604~0.8609
70	737	1000	0.8868~0.8878
60	632	1000	0.9106~0.9109
50	526	1000	0.9316~0.9320

(二) 折光指数的测定

GB/T 14454.4—93

本标准参照采用国际标准ISO 280—1976《精油 折光指数的测定》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定香料(精油、单离及合成香料)折光指数的方法。

本标准适用于在20℃时呈液状的香料,折光指数范围为1.3000~1.7000。

2 引用标准

GB/T 14454.1 香料 试样制备

GB/T 14455.2 精油 取样方法

3 定义

香料的折光指数:指在恒定的温度下,当具有一定波长的光线从空气射入液体香料时,入射角的正弦与折射角的正弦的比例。

波长为 $(589.3 \pm 0.3)\text{nm}$,相当于钠光谱中的D₁与D₂线。

规定温度为20℃。在该温度不是液体的香料,则在产品标准中另作规定。

4 原理

按照所用仪器的型号,直接测量折射角或观察全反射的临界线,香料保持在各向同性(isotropism)和透明性的状态。

5 仪器、设备

5.1 折光仪

应用任何一种认可型号的折光仪,一般采用阿贝型折光仪。

可直接读出从1.3000到1.7000的折光指数,精密度为 ± 0.0002 。

校正该仪器,使在20℃时得到下列折光指数:

蒸馏水为1.3330; 1-溴萘为1.6585; 对异丙基甲苯为1.4906; 苯甲酸苄酯为1.5685。

以上用做标准的这些物质,必须是测折光指数(RI)用的试剂。

有些仪器也可用已知折光指数的玻璃片,按照该仪器制造厂的说明书来校正。

5.2 保持温度的装置

可用任何装置(例如恒温器),保证循环水流通过折光仪时能保持它在规定测定温度 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内。

5.3 光源

用钠光测定。如用漫射日光或电灯光作折光仪光源时,必须用消色补偿棱镜。

6 取样方法

见GB/T 14455.2。

7 操作步骤

7.1 试样制备

见GB/T 14454.1。

7.2 测定

使水流通过折光仪(5.1),保持仪器在取得读数的测定温度上,并且要保持温度在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 允许范围内。

在试样放入仪器测定前,要使试样温度接近测定温度。当温度稳定时,记录读数。

8 结果的表示

所得结果应表示至四位小数。测定精确度为 ± 0.0002 。

补充件: 香料折光指数用阿贝折光仪测定的步骤

(1) 测定前清洗棱镜表面, 可用脱脂棉花先后蘸取易挥发溶剂纯净乙醇和乙醚轻擦, 待溶剂挥发, 棱镜完全干燥。

(2) 将恒温水浴与棱镜连接, 调节水浴温度, 使棱镜温度保持在所要的操作温度上。

(3) 按5.1条规定校正折光仪读数。重复(1)和(2)操作。

(4) 用滴管向下面棱镜加几滴试样, 迅速合上棱镜并旋紧。试样应均匀充满视野场而无气泡。静置数分钟, 待棱镜温度恢复到所要的操作温度上。

(5) 对准光源, 由目镜观察, 转动补偿器螺旋使明暗两部分界线明晰, 所呈彩色完全消失。再转动标尺指针螺旋, 使分界线恰通过接物镜上“×”线的交点上。

(6) 准确读出标尺上折光指数至四位小数。

(三) 旋光度的测定

GB/T 14454.5—93

本标准参照采用国际标准ISO 592—1981《精油 旋光度的测定》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定香料(精油、单离及合成香料)旋光度的方法。

本标准适用于测定香料产品的旋光度,当被测定的香料产品在被测温度下呈固体、半固体或粘度较大、色泽较深的情况下,应先配成溶液,所配溶液的浓度及所使用的溶剂将在有关的产品标准中规定。

2 引用标准

GB/T 14454.1 香料 试样制备

3 定义

3.1 香料的旋光度(α'_b): 用角的度数或千分弧度来表示。它是指在规定的温度条件下,用与钠光谱D线相一致,波长为(589.3±0.3)nm的光线,穿过厚度为100mm的香料液层时所产生的偏振面。若在其它厚度的液层进行测定时,其 α'_b 值应换算为100mm的值。

3.2 香料在溶液中的旋光度称为比旋度($[\alpha]_b$): 即香料溶液的旋光度 α'_b 除以单位体积中香料的质量的商。

4 试剂

试剂应是分析纯的,水应使用蒸馏水或纯度相当的水。

4.1 溶剂(仅在测定香料的比旋度时使用): 可使用95%(V/V)的乙醇或四氯化碳,应先检查所使用溶剂的旋光度应为0°。

5 仪器、装置

5.1 旋光仪：精度至少为 $\pm 0.03^\circ$ 。旋光仪应该用已知旋光度的石英片进行校验。如果没有石英片，就用每100mL中含20.00g无水纯净蔗糖的水溶液来校验。此溶液在 20°C 时的比旋度应为 $+66.60^\circ$ 。

仪器应在稳定状态下使用，非电子型仪器应在黑暗中使用。

5.2 光源：任何波长为 $(589.3 \pm 0.3)\text{nm}$ 的光源均可使用。最好用钠蒸气灯泡。

5.3 旋光管：通常长度为 $(100 \pm 0.5)\text{mm}$ 。当测定低旋光度的浅色试样时，可使用长度为 $(200 \pm 0.5)\text{mm}$ 的管子。当测定深色试样时，可使用长度为 $(50 \pm 0.5)\text{mm}$ 或 $(10 \pm 0.5)\text{mm}$ 的管子。

5.4 恒温控制器：用以将试样的温度升至 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 或其它所需的温度。

6 操作步骤

6.1 试样的制备

见GB/T 14454.1。

当测定比旋度时，应按有关的香料产品标准中规定的浓度和溶剂配制该香料产品的溶液。

6.2 测定方法

接通光源，待仪器稳定后，用水或溶剂校正旋光仪的零点。

如有必要，可将试样的温度调至 $(20 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ 或其它指定的温度（该温度将在有关的产品标准中规定），然后将试样注入旋光管中，必须防止管中有气泡。将装满试样的旋光管放入 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 或指定温度的水浴中保持20min，取出。用滤纸擦干水滴，将管子放入旋光仪中，根据仪器上的刻度读出相应的旋光度，取三次读数的平均值，即得试样的旋光度。

平行试验结果的允许差为 0.2° 。

7 结果的计算

7.1 按式(1)计算旋光度 α'_b ,用角的度数或千分弧度表示:

$$\alpha'_b = \frac{\alpha}{l} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中: α ——偏转角的价值,角的度数或千分弧度;

l ——旋光管的长度,mm。

右旋用记号(+)表示,左旋用记号(-)表示。

7.2 按式(2)计算比旋度 $[\alpha]_b$,用角的度数或千分弧度表示:

$$[\alpha]_b = \frac{\alpha'_b}{c} \dots\dots\dots (2)$$

式中: α'_b ——香料溶液的旋光度,按式(1)计算,角的度数或千分弧度;

c ——香料溶液的浓度,g(香料)/mL(溶液)。

补充件: 非电子型旋光仪的操作步骤

(1) 接通光源,将光源对准旋光仪的中心轴,使由目镜观察时有清晰的视场,用蒸馏水或溶剂校正刻度盘上的零点。

(2) 将试样注入100mm旋光管中,将旋光管置于中心轴槽中的起偏振镜与检偏振镜间。

(3) 调整目镜,使有清晰的视场。转动检偏振镜的螺旋,直至视场中明暗两部分的亮度相同,若此时微向左转或微向右转时即发生明暗度的差别。读取刻度盘上的度数,再慢慢地转动检偏振镜的螺旋,用同法再读取刻度盘上的度数两次,取三次读数的平均值,即得试样的旋光度。

(四) 冻点的测定

GB/T 14454.7—93

本标准等效采用国际标准ISO 1041—1973《精油 冻点的测定》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定香料(精油、单离及合成香料)冻点的方法。

本标准主要适用于精油,也可用于单离及合成香料,但不适用于玫瑰精油。

2 引用标准

GB/T 14454.1 香料 试样制备

3 定义

冻点(或称凝固点): 香料在过冷下由液态转变为固态释放其熔化潜热时,所观察到的恒定温度或最高温度。

4 原理

缓慢并逐步地冷却试样。当试样从液态转化为固态时,观察其温度的变化。

5 仪器

5.1 校正过的温度计,符合以下要求:

水银球长度: 10~20mm; 水银球直径: 5~6mm; 具0.1℃或0.2℃分刻度。

在有关产品标准中将指明特殊需要的温度计。

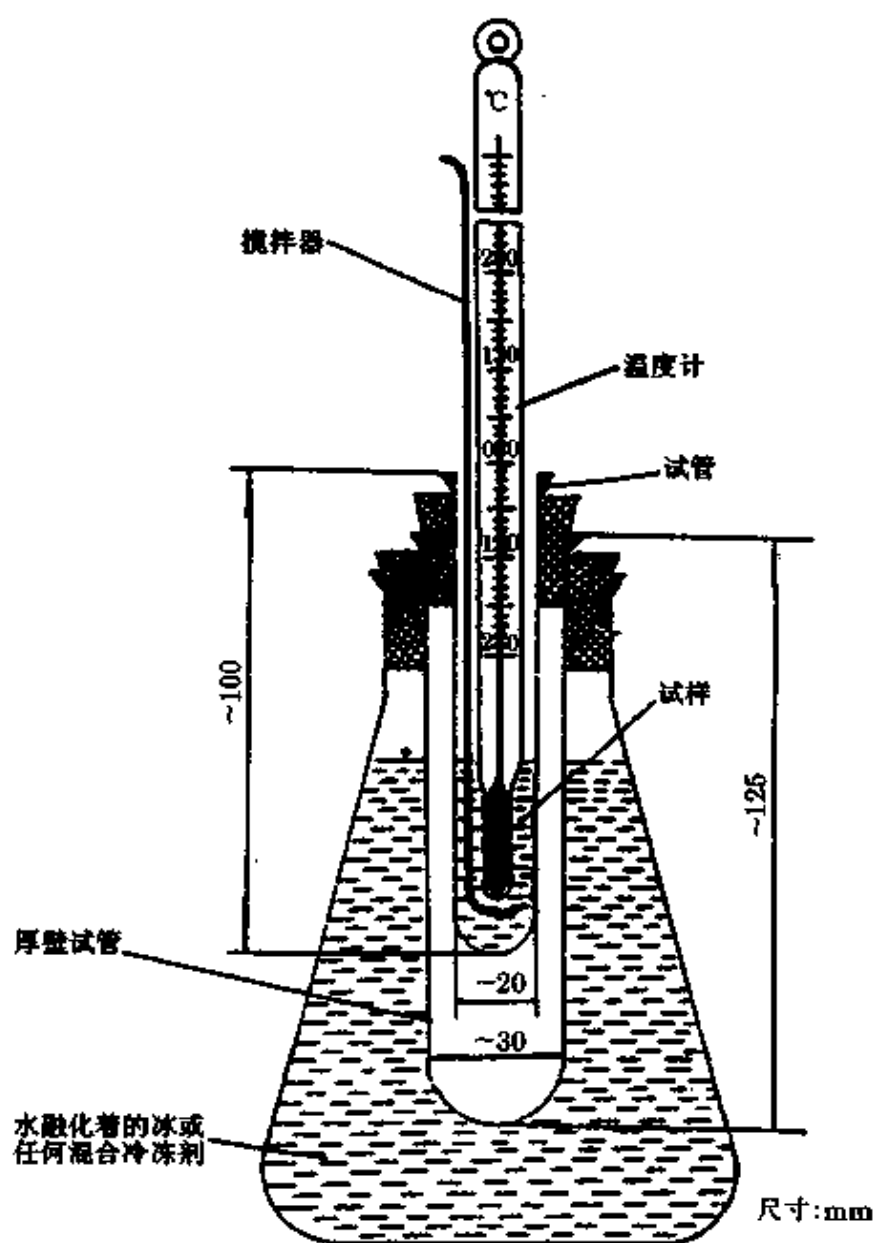
5.2 试管: 直径约15~20mm,长约150mm。

5.3 厚壁试管: 直径约30~40mm,长约120mm。

5.4 冻点测定装置(如图): 包括一个容积约为500mL的广口瓶(锥形或圆柱形),配有打孔的软木塞或橡皮塞,把试管(5.2)装

进厚壁试管(5.3)中,将温度计(5.1)插入试管(5.2),并使水银球的中心位于液体的中心。

5.5 搅拌器:用直径约1mm不锈钢丝制成,一端弯曲成环形(见图)。



冻点测定装置图

6 操作步骤

6.1 试样制备

见GB/T 14454.1.

6.2 初步试验

如果需要,先将试样温热熔化,在试管(5.2)内冷却几毫升待测的试样,用搅拌器搅拌直到凝固冻结。

记下此时的温度,并置于冷处。

6.3 测定

为了达到比初步试验中观察到的温度低5℃的温度要求,在广口瓶(5.4)内充满水、融化的冰或任何适当的混合冷冻剂。装好厚壁试管(5.3)。

在试管(5.2)中加入10mL试样,需要时加以熔化。插入温度计并小心地把试样冷却到初步试验中所得出的温度,立即把试管(5.2)插入厚壁试管(5.3)中,使温度再降低2℃。用搅拌器连续搅拌,引起试样结晶,待温度回升,停止搅动^①,注意避免析出的颗粒粘附在管壁上。仔细观察温度的变化。

必要时试样中可加入微量晶种(从初步试验中得到)作为晶体接种,促进冻结。

当温度对时间曲线上温度显示出最大值或至少1min保持不变时^②,记下所观察到的温度。

从广口瓶(5.4)中取出试管(5.2),重新液化该试样,重复测定,直至连续两次的结果相差不超过0.2℃。

取两次读数平均值,即为冻点。

注:① 个别产品在测定冻点时,当温度开始回升,仍应继续搅拌,不可停止,否则冻点要偏低,例如苯甲酸苄酯等,将在产品标准中指出。

② 有双冻点的产品,要测定双冻点,将在产品标准中指出。

7 结果的计算

试验结束时所观察到的最高温度即为冻点,用℃表示。

平行试验结果的允许差为0.2℃。

(五) 含酯量的测定

GB/T 14457.5—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定单离及合成香料含酯量的方法。

本标准适用于单离及合成香料中单一酯类含量的测定,不适用于混合酯类及难以皂化的酯类。

2 引用标准

GB/T 14454.14 香料 标准溶液、试液和指示液的制备

3 原理

在规定的条件下,用标准氢氧化钾乙醇溶液加热水解酯类单离及合成香料,然后用酸滴定过量的碱。

4 试剂

除特别注明外,试验中所用试剂均为分析纯试剂,水为蒸馏水或纯度相当的水。

4.1 中性分析纯乙醇或中性精制乙醇: 95%(V/V)。

4.2 酚酞指示液。

4.3 氢氧化钾乙醇溶液[$c(\text{KOH})=0.5\text{mol/L}$]。

4.4 氢氧化钠溶液: [$c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$]。

4.5 盐酸标准溶液[$c(\text{HCl})=0.5\text{mol/L}$]; 或

4.6 硫酸标准溶液[$c(1/2)\text{H}_2\text{SO}_4=0.5\text{mol/L}$]。

5 仪器

5.1 皂化瓶: 耐碱玻璃,容量为150mL,具有冷凝器或长约1m、直径约10mm之空气冷凝管。

5.2 滴定管: 50mL,刻度为0.1mL。

5.3 移液管: 25mL。

5.4 分析天平。

5.5 沸水浴。

6 操作步骤

称取适量试样(精确至0.0002g)于150mL皂化瓶中,加入5mL 95%(V/V)乙醇(4.1)和2滴酚酞指示液(4.2),滴加氢氧化钠溶液(4.4)以中和游离酸,用移液管准确加入25mL氢氧化钾乙醇溶液(4.3),连接空气冷凝管或冷凝器,在沸水浴上回流1h(或按有关的产品标准中规定的时间进行回流)。冷却至室温,取下空气冷凝器或冷凝管,加5~10滴酚酞指示液,用盐酸(4.5)或硫酸(4.6)标准溶液滴定至粉红色消失为止(如皂化后色泽较深,滴定前可加蒸馏水50mL)。同时不加试样按上述操作步骤进行空白试验。

7 结果的计算

按下式计算含酯量质量百分数 $E(\%)$:

$$E(\%) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times M_r}{10m}$$

式中: V_0 ——空白试验所耗酸标准溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定试样所耗酸标准溶液的体积, mL;

c ——酸标准溶液的浓度, mol/L;

M_r ——酯的相对分子量;

m ——试样的质量, g。

平行试验结果的允许差为0.5%。

(六) 酸值或含酸量的测定

GB/T 14457.4—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定单离及合成香料酸值或含酸量的方法。

本标准适用于单离及合成香料中单一酸类含量的测定及酸值的测定。

2 引用标准

GB/T 14454.14 香料 标准溶液、试液和指示液的制备

3 定义

酸值: 中和1g单离及合成香料所含的游离酸所需氢氧化钾的毫克数。

4 原理

用标准氢氧化钠溶液中和游离酸。

5 试剂

除特别注明外, 试验中所用试剂均为分析纯试剂, 水为蒸馏水或纯度相当的水。

5.1 中性分析纯乙醇或中性精制乙醇: 95%(V/V)。

5.2 酚酞指示液。

5.3 氢氧化钠标准溶液[$c(\text{NaOH})=0.5\text{mol/L}$]。

5.4 氢氧化钠标准溶液[$c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$]。

6 仪器

6.1 锥形瓶: 100mL或250mL。

6.2 滴定管: 25mL或50mL, 刻度为0.1mL。

6.3 分析天平。

7 操作步骤

称取适量试样(精确至0.0002g)于100mL或250mL锥形瓶中,加入20mL95%乙醇(5.1)和3滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准溶液(5.3或5.4)滴定至粉红色呈现,维持10s不褪色,即为终点。

- 注: ① 如测定酸值时,氢氧化钠标准溶液(5.4)用量超过10mL,则需减少试样重做,或改用0.5mol/L氢氧化钠标准溶液来滴定。
 ② 在测定醛类产品之酸值时,则掌握到粉红色呈现即为终点,因活泼的醛类基团在滴定时极易氧化成酸。
 ③ 对于色泽较深的试样可多加中性乙醇稀释。
 ④ 在测定甲酸酯类如甲酸香叶酯、甲酸苄酯等的酸值时,由于该类化合物遇碱极易水解,使酸值偏高,因此在测定此类试样时应保持在冰水浴中进行滴定。
 ⑤ 在测定水杨酸酯类的酸值时要用50%的乙醇代替95%的乙醇,并用酚红为指示剂。

8 结果的计算

8.1 按式(1)计算酸值A.V.:

$$A.V. = \frac{V \times c \times 56.1}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V ——滴定试样所耗用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;
 c ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;
 m ——试样的质量, g;
 56.1——氢氧化钾的分子量。

8.2 按式(2)计算含酸量的质量百分数A(%):

$$A(\%) = \frac{V \times c \times M_r}{10m} \dots\dots\dots (2)$$

式中: V, c, m ——意义同公式(1);
 M_r ——酸的相对分子量。

平行试验结果的允许差如下:

酸值在10以下为0.2; 含酸量在10%以下为0.2%; 酸值在10以上为0.5; 含酸量在10%以上为0.5%。

(七) 熔点测定法

GB/T 14457.3—93

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用毛细管测定单离及合成香料熔点的方法。
本标准适用于结晶或粉末状的单离及合成香料熔点的测定。

2 定义

用熔点管测定试样得到开始熔化的温度称为熔点；试样从开始熔化至全部熔化时的温度范围称为熔程。

3 原理

以加热的方式使熔点管中的试样不断升温，通过目测法观察初熔的温度。

4 仪器

4.1 熔点管(毛细管)

用中性硬质玻璃制成的毛细管，一端熔封，管长约100mm，内径0.9~1.1mm，壁厚0.10~0.15mm。

4.2 温度计

4.2.1 测量温度计

具适当量程的精密温度计，分刻度为0.1或0.2℃。

4.2.2 辅助温度计

具适当量程、分刻度为1℃的温度计。

4.3 加热装置

使用可控制温度的加热装置。

a. 磁力搅拌器。

b. 高型烧杯：容积约为600mL，蛇形玻璃管中固定一功率为300W的电热丝。用调压变压器控制温度。

4.4 传温液体

应选用沸点高于被测试样的终熔温度,而且性能稳定、清澈透明、粘度较小的液体作为传温液体。熔点在150℃以下的可采用甘油或液体石蜡,熔点在150℃以上的可采用硅油。

5 操作步骤

5.1 取少量试样研成尽可能细的粉末,连同一端封闭的熔点管放入干燥器中充分干燥(至少16h)。取出,将试样装入熔点管中用一长约1m的干燥玻璃管直立于玻璃板或坚实桌面上,将装有试样的熔点管在其中重复投落数次,直至试样紧密地沉入管底,高度为2~3mm,备用。

5.2 将上述熔点管附着于温度计上,使熔点管的贮样部分与水银球的中部处于同一水平。打开磁力搅拌器,调节加热装置,将传温液的温度缓缓升至比试样所规定的熔点低约10℃时,将附有熔点管的温度计放入传温液中,温度计水银球应位于传温液的中部,熔点管距杯底至少25mm(用内加热的装置,温度计水银球表面距加热表面应25mm以上)。控制升温速率稳定保持在1.0~1.5℃/min。

5.3 当试样出现明显的局部液化或有明显的崩离管壁现象时的温度为始熔点即为熔点;当试样完全熔化时的温度为终熔点。始熔点至终熔点的温度范围即为熔程。

注:① 熔点管必须预先洗净、烘干。管内壁如有碱性物质或尘屑、水汽等时,都可使测得的熔点偏低。

② 易分解的试样升温速度以3℃/min为宜,明显崩离管壁(或开始产生气泡,即物质分解时)为始熔点。

③ 有些物质如樟脑等在测定熔点时,可用内径较大的熔点管,这将在具体产品标准中指出。

6 结果的计算

如测定中使用的是全浸式温度计,则应对所测得的熔点值进行校正,校正值按下式计算:

$$\Delta t = 0.000\ 16(t_1 - t_2)N$$

式中: Δt ——校正值, $^{\circ}\text{C}$;

0.000 16——水银在温度计中的平均膨胀系数, $1/^{\circ}\text{C}$;

N ——温度计暴露在传温液外的度数, $^{\circ}\text{C}$;

t_1 ——温度计显示的熔点度数, $^{\circ}\text{C}$;

t_2 ——辅助温度计所显示的温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

平行试验结果的允许差为 0.2°C 。

五、部分食用香料的质量标准及毒性(FCC标准)

名 称	含量/%	d_{20}^{20}	n_D^{20}	毒性LD ₅₀ /(mg·kg ⁻¹)
甲酸异戊酯	92	0.878~0.885	1.3965~1.3995	9640
乙酸乙酯	99	0.894~0.898	—	5620
乙酸异戊酯	98	0.868~0.878	1.4000~1.4040	16550
乙酸香叶酯	90	0.900~0.914	1.4580~1.4640	6300
乙酸芳樟酯	90	0.895~0.914	1.4490~1.4570	14500
庚酸乙酯	98	0.867~0.872	1.4110~1.4150	34640
邻氨基苯甲酸甲酯	98	1.161~1.169	1.5820~1.5840	2910
香叶醇	88	0.870~0.885	1.4690~1.4780	3600
芳樟醇	92	0.858~0.867	1.4610~1.4650	2790
苯甲醇	95	1.042~1.047	1.5380~1.5400	1230
柠檬醛	96	0.885~0.891	1.4860~1.4900	4960
香茅醛	85	0.850~0.860	1.4460~1.4560	4960
苯甲醛	98	1.041~1.046	1.5440~1.5470	1300
肉桂醛	98	1.046~1.050	1.6190~1.6230	2220
α -戊基肉桂醛	97	0.963~0.968	1.5520~1.5580	3130
大茴香醛	95	1.119~1.123	1.5710~1.5740	1510
洋茉莉醛	99	—	—	2700
香兰素	—	—	—	1580
乙基香兰素	—	—	—	2000
β -紫罗兰酮	—	—	—	4590
丁香酚	100	1.064~1.070	1.5400~1.5420	2680
γ -十一内酯	98	0.942~0.945	1.4500~1.4540	18500
γ -壬内酯	97	0.958~0.966	1.4460~1.4500	9780
桉叶油素	85	0.905~0.925	1.4580~1.4700	2480
异丁香酚	99	1.079~1.085	1.5720~1.5770	1560

参 考 文 献

1. 《中国香料植物栽培与加工》编写组. 中国香料植物栽培与加工. 北京: 轻工业出版社, 1985
2. 张承曾, 汪清如. 日用调香术. 北京: 轻工业出版社, 1989
3. 何坚, 季儒英. 香料概论. 北京: 中国石化出版社, 1993
4. 范成有. 香料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1990
5. 丁学杰. 精细化工新品种与合成技术. 广州: 广东科学出版社, 1993
6. С·Д·库斯托娃著. 精油手册. 刘树文, 胡宗藩译. 北京: 轻工业出版社, 1982
7. 藤卷正生, 服部達彦, 林和夫, 荒井综一著. 香料科学. 夏云译. 北京: 轻工业出版社, 1987
8. И·Н勃拉图斯著. 香料化学. 刘树文译. 北京: 轻工业出版社, 1984
9. 邵俊杰, 林香云. 实用香料手册. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991
10. 丁德生, 龚隽芳. 实用合成香料. 上海: 上海科学技术出版社, 1990