醬油香氣成分に關する研究 (第 6 報) 高沸點部の香氣成分 (其の 1)

Palmitic acid ethyl ester 及び Linolic acid ethyl ester

横 塚 保 (野田産業科學研究所)

昭和 26 年 1 月 13 日 受理

Studies on Flavorous Substances in Soy. Part 6. Flavors with High Boiling Point.

I. Palmitic acid ethyl ester and Linolic acid ethyl ester

By Tamotsu YOKOTSUKA (Noda Industrial Science Laboratory)

I. 緒 論 筆者は第 1 報⁽¹⁾に於て醬油粕の初期の水蒸氣蒸溜液を, ethanol の沸點を挾んで高・低兩沸點部に分ち, 各を割温蒸溜して, 高沸點部を L, M, N, O, P, Q, R, S, T (殘溜) の 9 つの溜分に分けた. 本報に於ては, 高沸點部の 19% を占める溜分 R と, 22% を占める溜分 S と, 更に殘溜 T を追求し, R は palmitic acid ethyl ester であり, S は linolic acid ethyl ester を主とし, 一部 oleic acid ethyl ester, palmitic acid ethyl ester を含むものなる事を明にした.

II. 溜分 R の化學的性質

1. 沸點 第 1 報に於て bp. 163°4mm を示したものの 14.7 g を減壓割温蒸溜して Table 1 の結果を得た. 蒸溜による變化は殆どない. 蒸溜後直ちに着色アンプルに熔閉して保存した.

2. 一般的性質 R 2~R 5 は次の如き殆ど共通の性質を示す

i) pH 4.8 ii) 水, 重曹水, 10% KOH 水溶液の何れにも殆ど溶解しないが, 而も相當強い香氣を興える. iii) 凝固點 15~20° iv) KMnO₄ 水溶液, Br 水の何れをも殆ど脱色しない. v) Aldehyde 及び phenol を含有しない. vi) Conc. H₂SO₄ に溶解して赤橙色となり, 加熱後水を加えれば, 多量の白色蠟様物質を生ずる.

3. 比重及び屈折率 2cc 比重壺により, 26° に於て測定せる結果は Table 2 の通りである.

4. 分子量 Benzene を溶媒とし, 氷點降下法により測定せる結果は Table 3 の通りである.

5. 實驗式 元素分析の結果は Table 4 如く, R 2~R 5 は殆ど全く palmitic acid ethyl ester に一致する.

6. 加水分解生成物

(i) 酸分解 R 3 約 0.1 g を約等量の conc. H₂SO₄ と約 5 分間 100° に加熱し, 水を加え急冷し, ether にて振り, ether を蒸發すれば, 殆ど全部黃色蠟様に固化する. 得量約 0.07 g. 之を methanol より反復再結し mp. 62~63° の白色雲母狀品を得る (Sign A).

(ii) アルカリ分解 R 3 約 1.0 g を 10% KOH 水溶液 10 g と共に, 湯浴上に 2 時間加熱すれば, 液は全く均一となる. 之を HCl 酸性とし ether にて振り, こ

Table 1

Sign	bp	T. of Bath	Pressure	Yield
R 1	→168	220	4 mm	1.1 g
R 2	168	228	"	2.3
R 3	170	228	"	3.3
R 4	171	255	"	3.4
R 5	175~172	235	"	1.7
R 6	177~145	240~250	"	0.8
R 7	Residuum			1.0

Total 13.6 g, loss 1.1 g

Table 2

Sign	D ₄ ²⁵	N _D ²⁵
R 2	0.8704	1.464
R 3	0.8673	1.464
R 4	0.8671	1.460
R 5	0.8701	1.462

Table 3

Sign	Benzene (g)	Sample (g)	Depression	M	M _{mean}
R 2	16.0150	{ 0.2158 0.3510 }	{ 0.25° 0.41° }	{ 274.8 272.6 }	273.7
R 3	9.1020	{ 0.1353 0.2036 }	{ 0.27° 0.44° }	{ 280.8 259.2 }	270.0
R 4	10.8895	{ 0.1428 0.2518 }	{ 0.24° 0.42° }	{ 278.6 280.7 }	279.7
R 5	9.0872	{ 0.1138 0.2390 }	{ 0.22° 0.47° }	{ 290.2 285.4 }	287.8

Palmitic acid ethyl ester : M=284

Table 4

Sign	Sample (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C%	H%
R 2	2.960	8.175	3.397	75.32	12.75
R 3	3.420	9.589	3.718	76.47	12.08
R 4	2.938	8.166	3.313	75.80	12.53
R 5	2.734	7.637	3.262	76.18	13.26

Palmitic acid ethyl ester C₁₈H₃₆O₂

C% : 76.06, H% : 12.68

の ether より 10 % KOH 水溶液により酸を分離し、白色結晶 0.7 g を得る。之を methanol より反復再結し、mp 62° の白色雲母状晶を得る (Sign B)。

以上得られた兩物質の元素分析結果は palmitic acid に一致し、又兩者は該標品と混融しても全く融點の降下を示さない。

7. **Ethoxyl 基** R 2 に就き ethoxyl 基を定量せる結果は、Table 6 の如く試料の殆ど大部分が ethyl ester なる事を示す

8. **中和價** S 4 の 0.1013 g を 5 cc の ethanol に溶解し、N/20 NaOH にて滴定せる時のアルカリ消費量は 0.45 cc で、之は palmitic acid として計算する時、試料は約 5 % の有離酸を含有する事になるが、ester の解離を考える時、試料に含有せられる遊離酸は痕跡程度と考えられる。

$$9. \text{分子屈折} \quad MR = M \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

茲に M : 分子量, n : 屈折率, d : 比重

にて示されたる分子屈折を、先に測定せる比重及び屈折

率より計算せる結果は、Table 7 の如く、何れも殆ど同一の物質である事を示し、R 4, R 5 を純粋と見做したる場合、之等が Palmitic acid ethyl ester として計算せる理論値に對し、約 2.7 の過超を示す。

10. **溜分 R の化學構造** 以上の諸結果より推定するに、溜分 R は殆ど純粋な palmitic acid ethyl ester であるが、然し試料は合成した該品と相當香氣を異にするので、尙微量の別種の強い香氣成分を混有するものと思われる。

III. 溜分 S の化學的性質

1. **沸點** 第 1 報に於て bp. 183°4mm を示したものの 19.5 g を減壓割温蒸溜に附し、Table 8 の結果を得た。香氣は何れも大體同様で、R より若干強い。然し此のままでは醬油中にあつて重要な香氣成分とは思われない。

2. 一般的性質

(i) pH 4.8 (ii) 水、重曹水、10% KOH 水溶液等の何れにも殆ど溶解しない。 (iii) 5° 附近にては何れも全く固化せず、S 3, S 4, S 5 は 0° 附近に於て一部分固化する。 (iv) Br 水を直ちに脱色する。然し試料を約 4 倍容の ether に溶し、氷鹽中で Br を滴下すれば、油狀物質を沈下するが結晶化しない。 (v) KMnO_4 水溶液を緩慢に脱色する。 (vi) Conc.

H_2SO_4 に溶解して赤褐色となるが、加熱後水を加えた時、R と異り全く固體を析出しない。

3. **比重及び屈折率** R と同様にして測定せる結果は、Table 9 の通りである。

4. **分子量** R の場合と同様にして測定せる結果は Table 10 の通りである。

5. **實驗式** 元素分析結果は Table 11 の如く、S 2 は R の組成に近いが、他は殆ど linolic acid ethyl ester に近似する。

6. **Ethoxyl 基** S 4 に就き測定せる結果は、Table 12 の如く試料の殆ど大部分が ester なる事を推定

Table 5

Sign	mp	Sample (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C %	H %
A	62~63°	2.541	6.897	2.957	74.03	12.93
B	62°	3.360	9.221	3.888	74.85	12.86
Palmitic acid C ₁₆ H ₃₂ O ₂ mp 62°						
Theoret. C % 75.0, H % 12.5						
Stearic acid C ₁₈ H ₃₆ O ₂ mp 69°						
Theoret. C % 76.0, H % 12.7						

Table 6

Sample(mg)	AgI(mg)	OC ₂ H ₅ %
4.830	2.512	14.43
Palmitic acid ethyl ester C ₁₈ H ₃₄ COOC ₂ H ₅		
Theoret. OC ₂ H ₅ % 15.84		

Table 7

Sign	N ₂₆	D ₄ ²⁶	MR
R 2	1.464	0.8704	90.028
R 3	1.464	0.8673	90.340
R 4	1.460	0.8671	89.716
R 5	1.462	0.8701	89.716

Palmitic acid ethyl ester

Theoret. MR: 86.978

Table 8

Sign	bp	T. of Bath	Pressure	Yield
S 1	170	220	4 mm	1.1 g
S 2	177~178	225	"	4.4
S 3	178~179	230	"	3.5
S 4	179~180	230	"	3.2
S 5	180~181	230	"	2.5
S 6	181~186	230	"	2.9
S 7	Residuum	230	"	0.7

Total 18.3 g, loss 1.2 g

Table 9

Sign	D ₄ ²⁰	N ₃₀
S 2	0.8777	1.4680
S 3	0.8768	1.4678
S 4	0.8767	1.4678
S 5	0.8782	1.4718

Table 10

Sign	Benzene (g)	Sample (g)	Depression	M	Mmean
S 2	9.8500	{0.1083 0.2266}	{0.21° 0.42°}	{267.0 279.3}	273.2
S 3	9.6487	{0.1106 0.2210}	{0.21° 0.42°}	{278.4 284.9}	281.7
S 4	8.8552	{0.1110 0.2217}	{0.215° 0.43°}	{297.3 296.9}	297.1
S 5	8.9548	{0.1221 0.2381}	{0.25° 0.49°}	{278.2 276.7}	277.5

Linolic acid ethyl ester : $M = 308$

せしむ。

7. 中和價 S 5 0.1295 g を acetone 中にて滴定し, $N/20$ NaOH 0.55 cc を消費す。之は linolic acid として約 6% に相當するが, ester の解離を考える時, 含有遊離酸は痕跡程度と考えられる。

8. 二重結合の測定 S 2, S 3, S 4, S 5 に就き, WIL'S の方法により 2 重結合数を測定せる結果は, Tab.

13 の如く, 試料の分子量を 308 (linolic acid ethyl ester) とした場合, 1 分子中に約 1.3~1.4 個平均の二重結合を有す

9. 加水分解生成物 S 4 及び S 5 を常法により 5% 酒精加里で加水分解して得たる酸の各種の鹽は次の如き性質を有する。

(i) Na 及び K 鹽は殆ど大部分が ether 及び冷 ethanol に溶解する。 (ii) Ba 鹽は殆ど大部分が冷 benzene に易溶で, ether にはかなり溶解し, 冷 ethanol には不溶である。 (iii) Zn 鹽は ethanol 及び ether に難溶である。 (iv) Cu 鹽は ether に易溶で, ethanol に可溶である。 (v) Pb 鹽は ether 易溶の分が多く, ethanol には不溶である。

以上の諸性質は, 加水分解生成酸が, 一部 palmitic acid 及び oleic acid を含む如きも, 大部分が linolic acid なる事を示す

10. KMnO_4 酸化 S 3 の 0.3580 g を 70~80° の湯浴上で, 攪拌しつつ 2% KMnO_4 水溶液を 1 原子酸素宛加えてゆけば(試料を linolic acid ethyl ether として) 7 原子の酸素を消費する。之より二重結合 2 個の他に容易に酸化せられる部位を有する。反應液を酸性として ether 抽出し, 油狀物質約 0.3 g を得た。之は caproic acid 様の香氣強く, その Zn 鹽は殆ど熱 ethanol に可溶で, ethanol より再結して無色雲母狀晶を得たが, 元素分析は出来なかつた。しかし之より反應液が caproic acid を含む事はほぼ確實である。又油狀物質の一部より常法により得たる p -Br-phenacyl ester は 2 種類存在し, 一つは mp 80° ca を有し, 他は mp 120~122° の不定形鱗狀晶であつたが, 後者は恐く azelaic acid 或は suberic acid の誘導體と思われる。反應液を ether で振盪抽出した殘の一部をとり中和すれば極めて多量の MnO_2 を折出し, 又一部をとり resorcin と conc. H_2SO_4 による oxalic acid の檢出⁽²⁾を試み, 明瞭なる反應を認めた。

11. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸化 前項の KMnO_4 酸化では不充分に思われたので, BECKMANN 混液による $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸化を試み, 試料 S 3 の 0.4843 g を 6 原子酸素を相當の酸化液を以て酸化した。初に反應液を ether 抽出して非酸性部を分ち約 0.1 g の油狀物質を得た。之を H_2SO_4 にて加水分解して白色蠟狀物質を得, 之を反復再結して, mp 61° の結晶となし, 混融試験の結果 palmitic acid なる事を認めた。次に反應液より酸性部を分ち, 之より固體酸約 0.2 g と液體酸 0.1 g とを得た。固體酸は mp 85° ca で, 一部をとり dil. ethanol より再結を試みたが成功せず, 又一部をとり, p -Br-phenacyl ester を導き, methanol 及び ethanol より反復再結して mp 122~123° で止つた。此の分析結果は suberic acid に一致する。

Suberic acid p -Br-phenacyl ester $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Br}$ mp 136.6° Theoret.: C % : 52.03, H % : 4.61.

Found : C % : 51.66, H % : 4.87

Table 11

Sign	Sample (mg)	CO_2 (mg)	H_2O (mg)	C %	H %
S 2	2.276	6.405	2.596	76.75	12.67
S 3	2.317	6.620	2.579	77.92	12.37
S 4	3.276	9.268	3.560	77.16	12.04
S 5	2.863	8.114	2.870	77.29	11.14

-Linolic acid ethyl ester $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$

C % : 77.92, H % : 11.69

Table 12

Sample (mg)	AgI (mg)	OC_2H_5 %
6.582	3.152	9.54

Linolic acid ethyl ester $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOC}_2\text{H}_5$

Theoret. OC_2H_5 % : 11.36

Table 13

Sign	Sample (g)	No. of double bonds
S 2	0.1657	1.3
S 3	0.1528	1.4
S 4	0.1189	1.4
S 5	0.2600	1.3

液體酸は valeric acid の臭氣強く、Cu 鹽は極めて良く ether に溶解して綠色を呈し、又この *p*-Br-phenacyl ester を注意して分割結晶して、遂に mp 68~72° のものを得たが、この純化が極めて困難な事は、試料が valeric acid 及び caproic acid の混合物なる事を推定せしむる。

以上の KMnO_4 及び $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸化生成物は、R. D. HAWORTH, LAPWORTH, MOTTRAM 等により、linolic acid ester をアルカリ性 KMnO_4 にて酸化した時の次の如き生成物に一致する⁽⁸⁾⁻⁽⁷⁾。

12. 溜分 S の化學構造 以上により溜分 S は linolic acid ethyl ester を主とし、一部 oleic acid ethyl ester, palmitic acid ethyl ester を含む事が確實となつた。

IV. 殘溜 T

第1報に於る高沸點部の蒸溜殘液は 7.0 g で全體の約 10 % に相當し、やはり強い特異な香氣を有するが、高熱の爲相當變化を受けたと思われたので精査しなかつた。併し常法によりアルカリ分解し、中性部と酸性部に分けたが、中性部に甘い香氣を認め、酸性部の中、酸としては palmitic acid 及び stearic acid は殆ど認められず、Ba 鹽、Na 鹽が ether, ethanol 等に可溶の linoleic acid, linolic acid 様の物質を多量に認め、香氣もこの部分が強かつた。この他 oleic acid 及び phenol 性物質も若干存在する様に認められた。

V. 考察

之等の有する香氣は、醤油を特徴づける芳香とは言いが、醤油香氣に重厚味を與える爲にやはり必要と思われる。就中 linolic acid ethyl ester は香氣も強く、溶水度も比較的大であり、且つ酸酵中に分解して valeric acid, caproic acid 等一連の極めて重要な醤油香氣成分の母體となる事が考えられるので重要と思われる。Palmitic acid ethyl ester は既に深井多史氏が醤油油中に證明せられ⁽⁸⁾、その他の醸造物に於る存在も種々の報告がある。併し、醤油の場合 linolic acid ethyl ester が壓倒的に多い事は、特異の事實であり、之は原料たる丸大豆の油脂の約 50% が linolic acid glyceride なる事に由來するが、この點より見た醤油原料と製品との關係は極めて重要である。即ち壓搾乃至抽出大豆粕を丸大豆の代用として用うる時、製品に於る香氣、味、防黴性等の考下の主要な原因の一つは、この種の不飽和酸エステル及びその分解生産物の不足にあるのではないかと推測する事が出来る。

VI. 要約

1. 醤油粕の水蒸氣蒸溜液の高沸點部の中、沸點最も高く含量も多い3つの溜分 R, S, T (殘溜) の構造を追求した。

2. 溜分 R は、沸點、凝固點、比重、屈折率、分子量、元素分析結果、加水分解生成物、ethoxyl 基定量、中和價、分子屈折等から palmitic acid ethyl ester である。

3. 溜分 S は、上記の諸性質の他、二重結合數測定、加水分解生成物の各種の鹽類の性質、 KMnO_4 及び $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 酸化生成物等より、linolic acid ethyl ester を主とし、一部 oleic acid ethyl ester 及び palmitic acid ethyl ester を含む。

4. 之等の香氣は、醤油を特徴づける芳香と言うより寧ろ、その香氣に重厚さを與えるように思われる。然し考え得る後者の各種の分解物は醤油の香氣、その他の品質に極めて重要であるので、この點より醤油原料として大豆、大豆粕等に含まれる油脂の種類及び含量が、製品たる醤油の品質に及ぼす影響がかなり説明せられる。

終に臨み、本研究に對し終始熱誠なる御指導を賜りつつある東京大學、住木諭介教授、坂口謹一郎教授、朝井勇宣教授、野田産研所長茂木正利博士に對し衷心より感謝する。東大住木研究室の諸賢よりも亦種種御指導を賜り、元素分析は東大藥學中央分析室、東大農化分析室の勞を煩わし、實驗に當つては同室の瀧本清君の御協力に負う所が多く、之等の諸氏に對し茲に改めて御禮申し上げる。本研究は、野田醤油株式會社の理解ある御援助と一部は文部省科學試驗研究費により行われつつある事を附記する。

- (1) 著者：農化，23，200 (1949)
- (2) HANS MEYER: *Nachweis u. Bestim. org. Verb.*, S 131.
- (3) 喜多源逸：油脂化学試験法，108 頁
- (4) GOLDSOBER: *Chem. Ztg.*, 30, 825 (1906)
- (5) GRÜN: *Analyse d. Ole und Fette*, Bd I, 19
- (6) R. D. HAWORTH: *J. Chem. Soc.*, 1456 (1929)
- (7) MOTTRAM: *J. Chem. Soc.*, 127, 1628, 1987 (1925)
- (8) 深井冬史：農化，5，458 (1928)

Summary

Two fractions of steam distillate of soy-cake were studied. Judging from their boiling point, freezing point, specific gravity, index of refraction, molecular weight, elementary analysis, hydrolysis, ethoxyl radical, value of neutralisation, molecular refraction, decomposition products of oxidation by means of KMnO_4 or $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, the fraction R (bp 4mm 163°) was proved to be pure palmitic acid ethyl ester, and the fraction S (bp 4mm 183°) linolic acid ethyl ester mixed with a few of oleic and palmitic acid ethyl ester.

trans- β , γ -Hexenol の 合 成

小幡 彌太郎, 森 戸 敏 明 (北海道大學農學部)

昭和 26 年 1 月 26 日 受 理

Syntheses of *trans*- β - γ -Hexenol

By Y. OBATA and T. MORITO (Fac. of Agriculture, Hokkaido Univ.)

青葉アルコールは薄荷⁽¹⁾をはじめ植物界に廣く分布している⁽²⁾⁽³⁾緑葉臭成分で β , γ -hexenol と決定されたものである。理論上次の二つの立體異性體が存在する。

Sorbic acid の ethyl ester, hydrosorbic acid の ethyl ester に BOUVEAULT 還元法を施して得られる β , γ -hexenol は、香気と誘導體の融點が天然物と異なる。武居等⁽⁵⁾は sorbic acid の ethyl ester より導いた成品の誘導體が天然物より低い融點を示すので、之を *cis*-Form, 天然物を *trans*-Form と定めた。M. STOLL 等⁽⁴⁾は acetylen 化合物を膠狀パラジウムで接觸還元すると、常に *cis*-Form を生じる報告⁽⁵⁾⁽⁶⁾に基づき、3-hexin-1-ol を接觸還元して β , γ -hexenol を合成、天然物と一致するので、青葉アルコールは *cis*-Form であるとした。武居等⁽⁷⁾は STOLL 法を若干改變、追試して 3-hexin-1-ol から二つの異性體が出來、高融點誘導體を與えるものが天然物と一致することを認め、天然物に *trans* 型を與うべしと主張した。之に對し STOLL 等⁽⁸⁾は觸媒の相違と觸媒毒の存在が、本來 *cis* 型を生ずべきものを *trans* 型に轉移せしめたものとし、天然 β , γ -hexenol は *cis* 型なることを強調した。

最近 CROMBIE 等⁽⁹⁾も青葉アルコールの 1-naphthylurethane の融點と赤外線吸収スペクトルから *cis* 型を主張している。

Dichloralkylen (Dipole moment のあるものは *cis*-Form) を除き *cis-trans* 異性の立體構造を確認する方法の存在しない今日、acetylen 化合物の水素化の如き *cis*, *trans* 双方を生ずるのみならず、飽和化合物まで生じる方法を採用して生成物の立體構造を論ずることは不合理である。

一般に GRIGNARD 反應は緩和な方法で立體構造に轉移を生じない、又 alkylvinyl carbinol RCHOH-CH=CH_2 に PBr_3 を作用させ allyl 轉位を起させると、常に *trans* 型の alkylallyl bromide を生じる⁽²⁾⁽³⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。従つて次の合成法によると當然 *trans*- β , γ -hexenol を得る筈である。