食品の非酵素的褐変に関する研究*

加 藤 博 通

(東京大学農学部農芸化学科)

食品の加工や貯蔵に際して起こる非酵素的褐変現象の原因は種々あるが、著者はとくに一般的で重要な還元糖とアミノ化合物による褐変反応について研究を行なった。この反応の最終生成物であるメラノイジンに関しては、現在なお明らかでないが、その中間生成物や副生物は主としてカルボニル化合物が重要であり、これを安定な 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(2,4-DNP)誘導体に変換して分離することにより、若干の知見を得ることができた。

1. 3-デオキシオソソンおよびフルフラールの生成

n-ブチルアミンをアグリコンとする窒素配糖体, *N*-*n*-butyl-D-xylosylamine, または *N*-*n*-butyl-D-glucosylamine を酢酸-メタノール中で 55~65°C に加熱すると急速な褐変を起こす。この反応液中に生ずるカルボニル化合物を 2,4-DNP に変えたのち、再結晶またはアルミナによるカラムクロマトグラフィーにより, xylosylamine からは $C_{17}H_{16}N_8O_{10}$ (I), mp 257~8°C (dec.), glucosylamine からは $C_{18}H_{18}N_8O_{11}$ (II), mp 253~4°C (dec.) を単離した⁽¹⁾。これらはいずれも α -bis-2,4-DNP であり、元のジカルボニル化合物の分子式は $C_6H_8O_4$ および $C_6H_{10}O_5$ に相当し、オソソンよりも酸素が 1 個少ない未知化合物である。I の生成量を経時的に調べると、55°C で約 7 分後に最高値に達し、以後減少してゆくのでメラノイジン形成の中間生成物であることが明らかである。

I および II の化学構造は、アセチル化および過ヨウ素酸酸化の結果により、3-デオキシオソソンの bis-2,4-DNP と決定された。また II は α - および β -D-dextro-meta-saccharin (III) の混合物⁽²⁾を pH 3 でナトリウムアマル

ガムで還元して 3-deoxy-D-glucose と 3-deoxy-D-mannose の混合物を作り、これと 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬を反応させて得られたオサゾンと一致した⁽¹⁾。以上の結果から、I は 3-deoxy-D-pentosulose (3-deoxy-D-pentose, 3-DP) の bis-2,4-DNP であり、II は 3-deoxy-D-erythro-hexosulose (3-deoxy-D-glucosone, 3-DG) の bis-2,4-DNP である。なお、グルコースの代わりに D-ガラクトースの窒素配糖体を用いて反応させると、3-deoxy-D-threo-hexosulose (3-deoxy-D-galactosone) が bis-2,4-DNP ($C_{18}H_{18}N_8O_{11}$, mp 259~260°C, dec.) として得られた⁽³⁾。

これらの bis-2,4-DNP 誘導体は分解点を示すのみであるが、かなり大きな比旋光度を示す。第 1 表に各種の誘導体の分解点と比旋光度を示した⁽³⁾。なお、II は含水エタノールから再結晶すると 1 水和物として結晶する⁽⁴⁾。

各種の出発物質を用いて種々の条件下で反応させた場合の着色度、3-デオキシオソソンおよびフルフラール類の生成量を第 2 表⁽¹⁾にまとめて示した。水溶液中における D-キシロースとグリシンとの反応においても 3-DP が検出された。アニリンなどの芳香族アミンの窒素配糖体の場合には、酢酸-メタノール中では 3-DP の生成は認められるが、ほとんど褐変しない。しかし塩酸-メタノール中では急速に分解して褐変する。この反応液から少量の 3-DP と多量のフルフラールが検出され (第 2 表)、さらに赤色色素、 $C_{17}H_{17}N_2OCl \cdot H_2O$, mp 171°C が単離された⁽⁵⁾。この色素はフルフラール、アニリンおよび塩酸によって生成する赤色色素と同一物質であり、その化

* Studies on Non-enzymic Browning of Foods.
By Hiromichi KATO (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, The University of Tokyo)

第 1 表 3-デオキシオゾン類のビスフェニルヒドラゾン誘導体

オゾン	誘導体	分子式	分解点(°C)	比旋光度*
3-Deoxy-D-pentosulose	bis-2, 4-DNP	C ₁₇ H ₁₆ N ₈ O ₁₀	257~258	$[\alpha]_D^{20} = +326^\circ$ (c, 0.218)
	bis-2, 4-DNP の diacetate	C ₂₁ H ₂₀ N ₈ O ₁₂	188~189	$[\alpha]_D^{22} = +427^\circ$ (c, 0.262)
	bis- <i>p</i> -nitro-phenylhydrazone	C ₁₇ H ₁₈ N ₆ O ₆	259~260	$[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$ (c, 0.448)
3-Deoxy-D-erythro-hexosulose	bis-2, 4-DNP	C ₁₈ H ₁₈ N ₈ O ₁₁ ·H ₂ O	253~254	$[\alpha]_D^{17} = +757^\circ$ (c, 0.214)
	bis-2, 4-DNP の triacetate	C ₂₄ H ₂₄ N ₈ O ₁₄	179	$[\alpha]_D^{22} = +488^\circ$ (c, 0.254)
	bis- <i>p</i> -nitro-phenylhydrazone	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₇	251~253	$[\alpha]_D^{17} = +383^\circ$ (c, 0.188)
3-Deoxy-D-threo-hexosulose	bis-2, 4-DNP	C ₁₈ H ₁₈ N ₈ O ₁₁	259~260	$[\alpha]_D^{17} = -613^\circ$ (c, 0.160)
	bis-2, 4-DNP の triacetate	C ₂₄ H ₂₄ N ₈ O ₁₄	203	$[\alpha]_D^{21} = -349^\circ$ (c, 0.186)

* ジオキサン溶液中

第 2 表 各種条件下における褐変と 3-デオキシオゾン類およびフルフラール類の生成

反応物質*	反 応 条 件					反 応 生 成 物		
	溶 媒	濃度 (M)	酸触媒**	温度 (°C)	時間	吸光値 (600mμ)	3-デオキシオゾン類***の bis-2, 4-DNP (mg)	フルフラール類***の 2, 4-DNP (mg)
D-Xylose+glycine	水 (pH 6.5)	各 2	—	80	20分	0.051	51	2
N- <i>n</i> -Butyl-D-xylosylamine	メタノール	2	酢酸	60	10分	0.183	82	0
	水 (pH 6.5)	2	"	"	60分	0.046	48	0
	メタノール	0.5	塩酸	27	24時間	0.002	0	0
N-D-Xylosyl-aniline	"	2	酢酸	60	10分	0.007	80	4
	"	0.5	塩酸	27	24時間	0.458	0	230
N-D-Xylosyl-PABA*	"	0.2	"	"	"	0.389	14	414
N- <i>n</i> -Butyl-D-glucosylamine	"	2	酢酸	55	60分	0.032	39	0
N-D-Glucosyl-PABA*	"	0.5	塩酸	25	72時間	0.542	84	81

* 各 0.008 モル; PABA: *p*-アミノ安息香酸.

** 反応物質の濃度と同じ濃度.

*** キシロースおよびその窒素配糖体から生成するものは 3-DP とフルフラール;
グルコースの窒素配糖体から生成するものは 3-DG と 5-ヒドロキシメチルフルフラール.

学構造は 2-hydroxy-5-phenylamino-1-phenylimino-penta-2, 4-diene hydrochloride (V) である⁽⁶⁾.

このように芳香族アミンによる褐変は弱酸よりも強酸の方が進行しやすいが、逆に *n*-ブチルアミンの窒素配糖体は塩酸-メタノールではほとんど分解せず、上述したように、酢酸-メタノール中で急速に褐変分解する(第

2 表). このことは水溶液中の褐変において、アミノ酸や脂肪族アミンが中性付近で褐変しやすいのに対して、芳香族アミンが酸性側で褐変する⁽⁷⁾ことに対応する現象であると考えられる.

なお、フルフラール、アニリン、塩酸からは赤色色素(V)のみを生じ、褐色色素を生成しないのに対して、N-D-xylosylaniline の塩酸-メタノール中での分解に際しては V と共に褐色色素が生成してくる. したがって、この褐色色素は窒素配糖体からフルフラールを生成する際の間体、おそらく 3-DP から生成すると思えねばならない. 一方、5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)の場合には、アニリン-塩酸と反応させても赤色色素を

生成せずに褐変する⁽⁸⁾。したがって、HMF は褐変の一部の原因になっている。最初に述べた *n*-ブチルアミンの窒素配糖体の酢酸-メタノール中での褐変反応ではフルフラール類は全く検出されず、3-デオキシオソソン類が検出される(第2表)。これと同条件下でフルフラールと *n*-ブチルアミンを反応させても全く褐変は起こらない。したがってこの場合、フルフラールは褐変反応に全く関与していない。

以上述べたように、3-デオキシオソソン類が新しい褐変の中間体として発見されたわけであるが、その生成機構は pH によって異なる。中性ないし弱酸性 (pH > 4) においては糖単独では安定であるが、アミノ化合物が存在するとまず窒素配糖体を形成し⁽⁹⁾、これがアマドリ転位を起こす際に 1,2-エナミノール型 (V) を経由すると考えられる。V は不安定で、次式に示されるように分解して 3-デオキシオソソンのエノール型を生成すると考えられる⁽¹⁾。醤油や味噌のようにアミノ酸を多く含む食品では、主としてこの反応が起こると考えられる。

アルカリ性または強酸性下では窒素配糖体の形成は起こらず⁽⁹⁾、糖分子はよく知られているように、単独で分解を起こす。この場合の中間体は 1,2-エンジオール (VI) である。VI は V と類似の構造を有し、同様の機構に従っ

て 3-デオキシオソソンを生成すると考えられる。果汁入り濃厚シラップでは pH 2~3 を示すが、この条件でグルコースは安定であるが、フラクトースが不安定で、VI を経て 3-DG および HMF を生じて褐変することが明らかにされた^(10,11)。

以上述べた事実から考察すると、アミノ化合物は、糖単独では安定な中性ないし弱酸性下において、糖分子を不安定な型 (V) にするための触媒作用を発揮していると考えることができよう。

2. 3-デオキシオソソン類の調製とその性質

3-デオキシオソソン類は不安定な中間生成物であるため、上述したように、最初安定な 2,4-DNP として単離、確認されたわけであるが、その後、著者は遊離状の 3-デオキシオソソンの調製法を検討し、第 1 図に示した方法によって目的を達することができた⁽⁹⁾。すなわち、褐変反応液を脱色、脱陽イオン処理したのち、乾式法でセルロース粉末のカラムクロマトグラフィーにより分別する。この方法によって 2 種の 3-deoxyhexosone (3-DG と 3-deoxy-D-galactosone) と 3-DP が理論収量の 2~5% で得られた。いずれもシラップ状で、ペーパークロマトグラフィーで展開すると、3-DP は 1 個の細長いスポット、

3-DG と 3-deoxy-D-galactosone は細長いスポットのほかに 2 個のスポットを示す(第 3 表)。セルロース粉末のカラムから、これらのスポット区分はそれぞれ *R_f* の大

アルドース + *n*-ブチルアミン
(各 1/6 モル)

メタノール中 65°C,
15~30 分加熱
N-*n*-Butylaldosylamine の
メタノール溶液

氷酢酸 (1/6 モル) を加え、55
~65°C に加熱し、水で希釈し
て活性炭で処理

脱色溶液

Dowex 50×4 (H 型) のカラム
を通過

脱陽イオン溶液

50°C で減圧濃縮、セルロース粉
末のカラム (4×50 cm, 乾式法)
でクロマトグラフィー**、分別
区分を減圧濃縮、乾固

3-デオキシオソソン (シラップ)

第 1 図 3-デオキシオソソンの調製法

* D-キシロースの場合は 55°C に 7 分; D-グルコース
の場合は 65°C に 30 分。

** ベントースの場合、

EtOAc: EtOH: H₂O (7:2:1)

ヘキソースの場合、

EtOAc: EtOH: H₂O (6:3:1)

で展開する。

第 3 表 3-デオキシオソソンの収量と性状

オ ソ ソ ン	分子式	比 旋 光 度 (水 溶 液)	R_{glucose}^*	アルドース (1/6 モル) からの収量	
				重量 (g)	理論収量 (%)
3-Deoxy-D-pentosulose (3-DP)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -13.4^\circ$ $\rightarrow -17.2^\circ$ (c, 1.86)	2.4~3.1	0.9	4.1
3-Deoxy-D-erythro- hexosulose (3-DG)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = -2.6^\circ$ $\rightarrow +1.2^\circ$ (c, 6.6)	$\left\{ \begin{array}{l} 2.0 \sim 2.7 \\ 1.37 \\ 1.06 \end{array} \right.$	1.4	5.2
3-Deoxy-D-threo- hexosulose (3-deoxy-D-galactosone)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +10^\circ$ $\rightarrow +12.7^\circ$ (c, 5.2)	$\left\{ \begin{array}{l} 2.0 \sim 2.8 \\ 1.33 \\ 0.92 \end{array} \right.$	0.5	1.9

* 展開溶媒: $n\text{-BuOH} : \text{AcOH} : \text{H}_2\text{O}$ (4:1:1)

発色剤: アニリン-フタル酸

きい順に溶出してくるが、濃縮乾固して再び溶解させると、各スポット区分はいずれも上記の3個のスポットを示すようになる。したがって、少なくとも3種の型の平衡混合物として存在することを示す。

60°Cで真空乾燥したものの元素分析値は理論値に一致する⁽³⁾が、可視、紫外部に極大吸収を示さず、IR スペクトルもカルボニル基の吸収を示さない。しかし 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬により直ちに沈殿し、単一な bis-2,4-DNP を与える。3種の3-デオキシオソソンは水、エタノールに可溶であり、いずれも弱い変旋光を示した(第3表)。

3. オソソンの生成

前述した $N\text{-}n\text{-butyl-D-glucosylamine}$ の酢酸-メタノール中での褐変反応液から得られるカルボニル化合物の 2,4-DNP 混合物を酢酸エチルに溶解し、酸処理アルミナ⁽¹²⁾のカラムに流して吸着される区分を酢酸エチル-エタノール (7:3) で溶出すると、3-DG-bis-2,4-DNP

が溶出してくる。カラムにはなお褐色物質その他の 2,4-DNP が溶出されずに残っているが、さらに酢酸エチル-エタノール-酢酸 (10:10:1) で溶出すると、難溶性のヒドラゾンが溶出してくる。この区分から分解点 253°C の bis-2,4-DNP が得られた。このものは IR スペクトルの比較により D-glucosone-bis-2,4-DNP と同定された。

第4表に示したように、窒素ガス通気下に褐変させると

グルコソンの収量は減少し、空気を通じると非常に増加した。したがって、グルコソンは酸化生成物である。さらに、3-デオキシオソソンを生成する中間体として、アマドリ転位生成物の 1,2-エナミノール (V) の存在を提案したが、V はレダクトンであるので、自動酸化を受けやすく、次式に示すようにグルコソンを生成すると考えられる。

V は現在のところ、単離されていないが、酸化生成物としてオソソンが生ずることは、V の存在を裏づける有力な根拠を与えるものであると考えられる。

なお、グルコースとグリシンの pH 6.5, 80°C での褐変反応液にもグルコソンの生成が認められた(第4表)。

オソソンも 3-デオキシオソソンと同様に α -ケトアルデヒドであり、メラノイジン形成の中間体と考えられる。

第 4 表 空気または窒素の通気下における 3-DG および D-グルコソンの生成

反 応 物 質 (各 1/12 モル)	反 応 条 件					反 応 生 成 物		
	溶 媒	触 媒	温度 (°C)	時間	通気	吸光値 (470m μ)	3-DG-bis- 2,4-DNP** (mg)	D-Glucosone- bis-2,4-DNP (mg)
$N\text{-}n\text{-Butyl-D-glucosylamine}$	メタノール (10 ml)	酢 酸 (5 ml)	65	30 分	なし	89	1216	110
	"	"	"	"	窒素*	68	730	50
	"	"	"	"	空気*	75	1040	460
D-Glucose+glycine	水 (25 ml)	NaHCO_3 (pH 6.5)	80	2 時間	なし	47	129	39

* 約 2 ml/秒の速さで通気した。

** 1 水和物の結晶。

4. N-置換ピロール-2-アルデヒドの生成

N-*n*-butyl-D-xylosylamine の酢酸-メタノール中での褐変反応液から得られる 2,4-DNP の混合物中には酢酸エチル溶液で流してアルミナに吸着されない橙赤色を呈する区分が存在する。この区分から褐色針晶の 2,4-DNP, mp 156°C が単離された^(13,14)。分子式は $C_{15}H_{17}N_5O_4$ に一致し、元のカルボニル化合物は $C_9H_{13}NO$ なる含窒素化合物である。この 2,4-DNP の NMR スペクトルを測定した結果、N-*n*-butylpyrrole-2-carboxaldehyde (VII) と推定された。3-DP と *n*-ブチルアミンから同条件下で VII の 2,4-DNP が得られた。

また、D-キシロースと酢酸で中和したメチルアミンとの水溶液中での褐変反応液からは $C_{12}H_{11}N_5O_4$, mp 244°C が得られた。このものと N-メチルピロールから合成した N-methylpyrrole-2-carboxaldehyde (VIII)⁽¹⁵⁾ の 2,4-DNP とは同一物質であることが確認された。VII の紫外および可視部極大吸収は $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 309 (ϵ , 9800), 407 m μ (ϵ , 26,500) であり、VIII のそれは $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 308 (ϵ , 10,300), 407 m μ (ϵ , 27,100) で、両者は非常によく似ている。したがって VII が N-*n*-butylpyrrole-2-carboxaldehyde であることは明らかである^(13,14)。

このような N-置換ピロールアルデヒドの生成反応を他のアルドースについて検討した結果、N-*n*-butyl-D-glucosylamine の場合には反応生成物は非常に複雑でほとんど該当するピロールアルデヒドを与えなかったが N-*n*-butyl-L-rhamnosylamine を同条件下で褐変させた反応液からは、該当するピロールアルデヒドの 2,4-DNP と思われる黒褐色柱状結晶、 $C_{16}H_{19}N_5O_4$, mp 191~2°C が得られた。このものの紫外、可視部吸収および NMR スペクトルを測定した結果、1-*n*-butyl-5-methylpyrrole-2-carboxaldehyde (IX) の 2,4-DNP と決定された⁽¹⁴⁾。

VII: R=H, R'=*n*-butyl-,
VIII: R=H, R'=methyl-,
IX: R=methyl-, R'=*n*-butyl-.

N-*n*-butyl-D-xylosylamine, または -L-rhamnosylamine を酢酸-メタノール中で 70°C に 4 時間加熱した反応液から、N-置換ピロール-2-アルデヒド(VII または IX) が 2,4-

第 5 表 N-置換ピロール-2-アルデヒドの生成

反 応 物 質 (各 1/10 モル)	反 応 条 件			生成するピロールアルデヒド	
	溶媒	温度 (°C)	時間 (hr)	化学構造	2,4-DNP の収量
D-Xylose+methylamine	水*	100	1	VII	83 mg
D-Xylose+n-butylamine	"	100	1	VII	277 "
N- <i>n</i> -Butyl-D-xylosylamine	メタノール	70	4	VII	1.88 g
N- <i>n</i> -Butyl-L-rhamnosylamine	"	70	4	IX	1.93 "

* 酢酸を加えて pH 6.5 に中和した。

DNP として約 6% の理論収量で得られた (第 5 表)。

この条件下では褐変の中間体である 3-DP はほとんど反応して消失している⁽¹¹⁾ので、N-置換ピロールアルデヒドはメラノイジン形成の中間生成物とは考えられない。

N-置換ピロール-2-アルデヒドの生成反応は、上に述べたアルキルアミンのみでなく、アミノ酸と D-キシロースとの反応においても起こることが確認されている⁽¹⁶⁾。しかし α -アミノ酸の場合は、アルキルアミンの場合よりもその生成量が少ない。一般に褐色化しやすいアミノ化合物ほど、N-置換ピロールアルデヒドの生成量が多いことが認められるので、ピロールアルデヒドは褐変の中間体ではないにしても、メラノイジン形成反応と密接な関連を持っていることが推測される⁽¹⁶⁾。

N-置換ピロール-2-アルデヒドの生成機構として、次式に示されるような経路が考えられる⁽¹⁴⁾。すなわち、3-デオキシオソンのエノール型が脱水して 3,4-dideoxyosulose-3-ene (X)⁽¹⁷⁾ を生じ、つぎに X の C-2 のケトン基にアミノ基が縮合し、エナミノールアルデヒド(XI)を

経て、N-置換ピロール-2-アルデヒドを生ずると考えられる。X の C-1 のアルデヒド基はピラノース型環状構造または hydrate として存在し⁽¹⁷⁾、C-2 のケトン基の方がアミノ基と縮合しやすいのであろう。

5. 食品における 3-デオキシオゾン

以上述べたカルボニル化合物の中で最も生成量が多く、褐変の中間体として中心的な位置を占めるものは 3-デオキシオゾンである。多くの食品はグルコースとアミノ酸を含有しているので、その加工工程や貯蔵中に糖-アミノ反応が起こり、3-DG が生成する。そこで加工食品を第2図に示した方法⁽⁴⁾に従って処理し、3-DG の検出を行なった。各種の醸造食品⁽⁴⁾およびレモン果汁入り濃厚シラップ⁽¹⁸⁾について行なった結果をまとめると、第6表のとおりである。醤油、味噌では色の濃いものに多量の 3-DG が存在している。なお、レモン濃厚シラップの

場合は、かなり酸性が強い (pH 2.0) ために、3-DG の過半部分は HMF に移行し、3-DG とほぼ同量の HMF が検出された⁽¹⁸⁾。

第2図の方法を応用して 3-DG の比色定量を行なうことができる^(11,19)。すなわち、第2図に示した酸処理アルミナのカラムからの溶出液を比色し、標準試料 (3-DG) を同様に処理して得られる溶出液の吸光値の標準曲線から算出する。

3-デオキシオゾン類としては 3-DG のほかに、たとえば醤油にはかなりのペントースが存在するので、3-DP が生成する。しかし、3-DP は 3-DG に比較して反応性が強いので、存在量は少ない。火入醤油に D-キシロースを添加して 40°C に保存すると、急速に 3-DP が生成することが認められた⁽²⁰⁾。

前述したように、酸性食品では 3-DG と HMF が共に生成し、この両者が褐変の原因になっているが⁽¹⁰⁾、醤油のような弱酸性食品の場合には、3-デオキシオゾン類はフルフラールまたは HMF を經由せずに褐変することが、添加実験の結果明らかにされている⁽²¹⁾。

以上、還元糖とアミノ化合物による褐変反応の中間生成物である二、三のカルボニル化合物の生成を明らかにし、これらの生成機構の検討を行ない、複雑きわまりないこの反応の一部を解明した。

終りに本研究に際し、御懇篤なる御指導、御鞭撻をいただきました東京大学住木諭介名誉教授、日本女子大学桜井芳人教授、東京大学藤巻正生教授に厚く御礼申し上げます。

第2図 食品中の 3-DG の検出

* 液体試料はそのまま、固型試料の場合は水で浸出してから同量のエタノールを加えて速沈する。

第6表 加工食品に検出される 3-DG

試 料	3-DG* (mg%)
醬 油 { 天然醸造生揚	13
濃 口 A	3
" B	8
淡 口	3
溜	17
味 噌 { 仙 台	41
信 州	11
白	10
味 醃	17
清 酒	<1
レモン果汁入り { 新 鮮	2.5
濃厚シラップ { 貯蔵 9 カ月	7.7
" 2 年 7 カ月	45.7

* 結晶として分離された 3-DG-bis-2,4-DNP-H₂O の重量から換算した。

- (1) H. Kato : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **24**, 1 (1960).
- (2) J. C. Sowden : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3541 (1954).
- (3) H. Kato : *Agr. Biol. Chem.*, **25**, 671 (1961); **26**, 187 (1962).
- (4) 加藤博通, 山田靖宙, 井坂健一, 桜井芳人 : 農化, **35**, 412 (1961).
- (5) H. Kato : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **22**, 85 (1958).
- (6) T. H. Zincke and G. Muehlhausen : *Ber.*, **38**, 3824 (1905).
- (7) H. Kato : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **20**, 273 (1956).
- (8) H. Kato : *ibid.*, **23**, 551 (1959).
- (9) H. Kato : *ibid.*, **20**, 279 (1956).
- (10) 加藤博通, 桜井芳人 : 食品工業学会誌, **11**, 313 (1964).

- (11) 加藤博通, 桜井芳人: 農化, **38**, 536 (1964).
 - (12) H. Kato: *Agr. Biol. Chem.*, **27**, 461 (1963).
 - (13) H. Kato: *ibid.*, **30**, 822 (1966).
 - (14) H. Kato: *ibid.*, **31**, 1086 (1967).
 - (15) R. M. Silverstein *et al.*: *J. Org. Chem.*, **20**, 668 (1955); *Org. Syntheses*, **36**, 74 (1956).
 - (16) H. Kato and M. Fujimaki: *J. Food Sci.*, 投稿中.
 - (17) E. F. L. J. Anet: *Australian J. Chem.*, **15**, 503 (1962); **16**, 270 (1963); **18**, 240 (1965).
 - (18) 加藤博通, 市畑 均, 藤巻正生: 農化, **37**, 220 (1963).
 - (19) 加藤博通, 藤巻正生: 栄養・食糧・醸酵・水質外国文献会誌, **17**, 668 (1966).
 - (20) 加藤博通, 桜井芳人: 農化, **36**, 131 (1962).
 - (21) 加藤博通, 桜井芳人: 農化, **37**, 423 (1963).
-