魚 臭 成 分 の 研 究

第 6 報 ピペリジンの酸化生成物

山 西 貞・小幡 彌太郎

(北海道大学農学部農芸化学教室)

Chemical Studies on the Substances of Fish Smell

Oxidation Products of Piperidine

Tei YAMANISHI and Yataro OBATA

We have obtained δ -aminovaleric acid and δ -aminovaler-aldehyde which has remarkable fishy odor. In addition to above substances, we also obtained two obscure materials, one of these has characteristic melon-like flavor and the rest has putrefactive odor.

我々は魚臭成分としてトリメチルアミン、ピペリジンを確認した¹⁾が更に魚体表面の粘液中にピペリジンの外にこの酸化生成物と思われる物質を認めたので合成によつて比較検討を行つた。

ピペリジンの酸化については古く R. WOLFFENSTEIN²⁾ が過酸化水素で行い、 δ -アミノバレラル、 α -オキシピペリジン、グルタルイミド等を確認し、 δ -アミノバレリアン酸の生成を推定している。

SCHOTTEN³⁾, GABRIEL⁴⁾ はピペリジンの benzoyl 誘導体から、過マンガン酸カリによる酸化で δ -アミノバレリアン酸の benzoyl 誘導体を得ている。

山本、横山⁵⁾ はピペリジンよりグルタル酸に酸化されるに必要な電氣量で電解酸化を行い、 δ -アミノバレリアン酸、グルタル酸、琥珀酸、蟻酸を確認し、定性的に δ -アミノバレラルを認め、その酸化分解過程を次式の如く考えている。

斯くの如くピペリジンの酸化により、 δ -アミノバレラル及び δ -アミノバレリアン酸の生成が示されている。

δ -アミノバレリアン酸はアルギニン、リジン、プロリン等を含む魚肉蛋白のバクテリアによる分解で生じることには既に証明されている⁶⁾。ピペリジン系統の化合物が生体臭気に関係を有することは、人尿中に常にピペリジンが存在すること⁷⁾、或は δ -アミノバレラルの脱水生成物である tetrahydropyridine が sperm 臭を有すること⁸⁾ 等より示唆される。

著者等はピペリジンを充分量の過酸化水素水で緩慢に酸化し、腥臭強く、アルデヒド反応強烈になつた反応液から得られたピクロノートと、魚体表皮粘液成分のピクロノートが同じであることを確めた。このピクロノートを元素分析した結果 δ -アミノバレラルなることを認めた。

1951 年 4 月 3 日受理

又過酸化水素で酸化の場合硫酸第一鉄を触媒として加えた場合に生成される物質は次表に示すものであつた。

実 験 之 部

(1) ピリジンよりピペリジンの合成

LADENBERG 法¹⁾によりピリジンのアルコール溶液を金属ナトリウムで還元して調製した。5回の実験によりピペリジン塩酸塩の収量 99% までに上げ得た。収量をよくするのに一番必要な条件は反応をなるべく早く終了さすことである。

ピペリジン塩酸塩より塩酸を除くには計算量より稍々多くの苛性ソーダ飽和溶液を加え蒸溜し、得た蒸溜液を金属ナトリウムで注意して脱水し、再び蒸溜し、bp. $102-105^\circ\text{C}$ の部を集めた。収量 61%

(2) ピペリジンの過酸化水素水による酸化

150 cc 容の三角フラスコに 8.5 g のピペリジンを入れ、ピペリジン 1 モルに対し 2 モル量の 10.6% H_2O_2 を冷却しつつ徐々に加える。一度に加えると発熱し急激に反応し酸化が極度に進むので注意を要する。添加後一昼夜放置し、 H_2O_2 が消費し尽されると反応液の pH は 7.4 を示し、血腥臭となり Schiff 試薬に対し著しく陽性となる。この反応混合物を WOLFFENSTEIN 法²⁾により処理する。即ち pH 5.0 に調整しエーテルで数回浸出、エーテル層を分離、エーテル層を濃縮すると白色蠟状物質 0.5 g を得た。之は mp 39°C を示し、 40°C 以上に於いて特有の刺戟臭を示す。融点及び性状は WOLFFENSTEIN の δ -アミノバレラルと一致するが溶解性が異なる。即ち WOLFFENSTEIN に依れば水、その他の有機溶媒の総てに易溶であると云うが、著者等の得た物質は水及びアルコールに不溶、エーテルに可溶である。アルコールに不溶なる為、Schiff 試薬に対してもアルデヒド反応示さず又ピクロロナートも生じない。それでエーテル処理せず、反応混合物に直接ピクロロン酸を加え、始めに生ずるピクロロナート(未反応ピペリジン)を濾去した濾液を放置すると糞状のピクロロナートを析出する。之を集め熱水より再結すると螺旋状の美しい結晶を生じた之を元素分析した結果は次の通りで δ -アミノバレラルのピクロロナートと考えるれる。

分析試料	N(cc.)	h(mn.)	t $^\circ\text{C}$.	N %
3.035	0.499	760.9	11	19.40
4.530	0.733	759	10	19.10

δ -アミノバレラルとしての理論数 N=19.15%

δ -アミノバレリアン酸としての理論数 N=18.37%

以上により過酸化水素の酸化により δ -アミノバレラルが生ずることが明らかとなつた。従つて魚臭成分として認められた蠟状のピクロナートは δ -アミノバレリアン酸ではなくその前駆物質である δ -アミノバレラルである。融点 39°C の蠟状物質は δ -アミノバレラルの重合体の一種ではないかと思われる。

(3) ビペリヂンの過酸化水素と硫酸第一鉄による酸化

ビペリヂンの過酸化水素による酸化の場合硫酸第一鉄を触媒として加えて見た所過酸化水素だけの場合と少しく異つた生成物を得た。

ビペリヂン 8.5 g に 2 倍当量の 10% 過酸化水素水と 0.5 g の硫酸第一鉄を加えよく振盪し、pH 4.2 となつた時、 H_2SO_4 で pH 3.0 とし、エーテル抽出する。

A) エーテル層

エーテルを溜去して得た褐色のシロップ状物質をデシケーター中に約 7 日間放置すると白色蠟状物質が上層に析出する。之を濾別し、エーテルより再結するも結晶とならず、蠟状の水、アルコールに不溶の物質で融点 39°C 。実験 (2)' に於て δ -アミノバレラルの重合体の一種と考えられるものと同一物質である。蠟状物質を除去せる母液を更に減圧下に水分を除去すると結晶析出、之を再結すると六角形白色板状結晶となる。収量 0.5 g, mp. $156\sim 157^{\circ}$, 窒素定性陽性、水に可溶、Ninhydrin 反応陰性 (β -, γ -アミノ酸は Ninhydrin 反応殆んど陰性¹⁰⁾。従つて δ -アミノ酸は全く反応しないものと考えられる。) 之等の諸性質からこの物質は δ -アミノバレリアン酸と認められる。

B) 水 層

水溶液の方の臭は西瓜、アヂウリ、メロン等に共通の新鮮な瓜臭である、之を石油エーテルで抽出す。

a) 石油エーテル層

石油エーテルを溜去すると粘稠な液となる之を更に減圧下に乾燥すると瓜類特有臭を有する蠟状物質となる。極めて微量の為、性質を極めることは出来なかつた。

b) 水 層

炭酸バリウムで中和後濾過、濾液を減圧濃縮すると不快な魚類腐敗臭を有する粘稠液となる。無定形のピクロナートを生じる。融点 270° でも融けない。

本研究は文部省科学研究費 (魚臭成分の研究) によるものである。分析をお願いした東大佐橋研究室原田嬢に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) 小幡, 山西, 石田: 日水誌 **15**, 551 (1950).
- 2) R. WOLFFENSTEIN: *Ber.*, **25**, 2777 (1892), **26**, 2991 (1893).
- 3) SCHOTTEN: *Ber.*, **21**, 2241 (1888).
- 4) GABRIEL: *Ber.*, **23**, 1767 (1890), **22**, 3335 (1889).
- 5) 山本, 横山: 電気化学 **1**, 166 (昭 8),
- 6) ACKERMANN: *Z. P. C.*, **69**, 273 (1910).
- 7) EULER: C. A. (1945): *Acta Physiol. Scand.* **8**, 380—4 (1944).
- 8) R. WOLFFENSTEIN: *Ber.*, **25**, 2777 (1892).
- 9) LANGENBURG: *Ann.* **51**, 247 (1888).
- 10) Victor John HARDING and Francis H. S. WARNEFORD: *J. Biol. Chem.* **25**, 319 (1916).