346. 小畑繁雄：γ-ブチロラクトン誘導体の研究（第4報） γ-ブチロラクトン
誘導体の化学構造と香気の関係に就て¹⁾

Shigeo Obata: Studies on γ-Butyrolactone Derivatives. IV.
Relation between Chemical Structure and Odor of
Butyrolactone Derivatives.

(Research Laboratory, San-ei Chemical Co., Ltd.)

著者が第 1~3 報²⁾ に於いて合成した 58 種の γ-ブチロラクトン誘導体はその置換基の位置により Fig. 1 に示す 6 種に大別され、その香気と分子の大小、置換基の種類及び位置との関係に就いて次のような新知見を得た。

Fig. 1

1) γ-ブチロラクトン誘導体の香気による分類 上記 58 種の γ-ブチロラクトン誘導体はその香料的価値の大なるものの順序に A~D に分類すれば Table I の如くである。

2) 分子の大小と香気の関係 Durrans³⁾ は同属体に於ける匂いの発現、極大及び消失と炭素数の関係をアルデヒド、ケトン、酸、エステル等について報告しているがラクトンについての記載がない。Table I に示す如く著者が合成した炭素数 5 より 16 までの γ-ブチロラクトン類は一般に炭素数 10 前後のものが最もその香気が高く、A 類に属するものの殆んど全部が炭素数 10 前後のもので占められており、之等は桃、ココナツト、梨、杏等の果実香或はジャスミン、木犀等の花香を想起させるものが多いが、炭素数が 10 より大きくなるにつれて香気は次第に弱くなり、炭素数 14 以上になると殆んど香気のなくなるものもある。これは Exaltolid 等の大環状ラクトン類が炭素数 14 より麝香の香気を発し、炭素数 15, 16 のものが最も優れた香気を有するのに比較すると全く逆の現象である。又炭素数が余り小さくなると、例えば炭素数 5~7 のものでは稍々刺戟性を帯び、クミン、アンゲリカ、アニス等の生薬類の揮発油を思わせる香気のものが多いことが認められる。

Table I γ-Butyrolactone Derivatives and Their Odor

Product	Formula	b.p. (m.p.)	Odor
1. γ-Methylbutyrolactone	C ₅ H ₈ O ₂	88~90°/20 mm	B
2. γ-Ethylbutyrolactone	C ₆ H ₁₀ O ₂	112~113°/21 mm	B
3. γ-Isopropylbutyrolactone	C ₇ H ₁₂ O ₂	113~115°/20 mm	B
4. γ-Amylbutyrolactone	C ₉ H ₁₆ O ₂	135~136°/20 mm	A
5. γ-Hexylbutyrolactone	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	118~120°/3 mm	A
6. γ-Heptylbutyrolactone	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	162°/13 mm	A
7. γ-Decylbutyrolactone	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	161~163°/3 mm	D
8. γ-Phenylbutyrolactone	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	128~129°/3 mm	B
9. γ-Methyl-γ-phenylbutyrolactone	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	127~127.5°/5 mm	B
10. γ-Methyl-γ-benzylbutyrolactone	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	148~149°/25 mm	B
11. γ-Methyl-γ-p-tolylbutyrolactone	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	137~138°/6 mm (52~52.5)	B
12. γ-Methyl-γ-o-tolylbutyrolactone	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	140~141°/5 mm	B

1) 1953 年 4 月, 日本薬学会総会で発表.

2) 第 1~3 報: 小畑: 本誌 73, 1295~1308 (1953).

3) Durrans: P. E. O. R., 10, 104 (1914).

13. γ -Methyl- γ - <i>p</i> -anisylbutyrolactone	$C_{12}H_{15}O_3$	(137~138°)	B
14. γ -Methyl- γ - <i>o</i> -anisylbutyrolactone	$C_{12}H_{15}O_3$	141°/5 mm	B
15. γ -Methyl- γ - <i>p</i> -xylylbutyrolactone	$C_{13}H_{16}O_2$	140~141°/5 mm	C
16. γ -Methyl- γ - <i>p</i> -cumylbutyrolactone	$C_{14}H_{18}O_2$	149~150°/5 mm	D
17. γ -Methyl- γ - <i>p</i> -cuminylbutyrolactone	$C_{15}H_{20}O_2$	159~160°/5 mm	D
18. γ -Methyl- γ -carborylbutyrolactone	$C_{15}H_{20}O_2$	187~188°/5 mm	C
19. γ -Methyl- γ -tetralylbutyrolactone	$C_{16}H_{20}O_2$	188~189°/7 mm	C
20. γ -Methyl- γ -cyclohexylbutyrolactone	$C_{11}H_{18}O_2$	(59°)	B
21. γ -Methyl- γ -hexahydrobenzylbutyrolactone	$C_{12}H_{20}O_2$	135°/4 mm	B
22. γ -Methyl- γ -cyclohexylethylbutyrolactone	$C_{13}H_{22}O_2$	148~149°/5 mm (32°)	D
23. γ, γ' -Dimethylbutyrolactone	$C_6H_{10}O_2$	100~102°/30 mm	B
24. γ -Methyl- γ -ethylbutyrolactone	$C_7H_{12}O_2$	104~106°/19 mm	B
25. γ -Methyl- γ -propylbutyrolactone	$C_8H_{14}O_2$	116~117°/19 mm	A
26. γ -Methyl- γ -isopropylbutyrolactone	$C_8H_{14}O_2$	115~117°/22 mm	A
27. γ -Methyl- γ -butylbutyrolactone	$C_9H_{16}O_2$	128~129°/20 mm	A
28. γ -Methyl- γ -isobutylbutyrolactone	$C_9H_{16}O_2$	124~125°/21 mm	A
29. γ -Methyl- γ -amylbutyrolactone	$C_{10}H_{18}O_2$	141~141.5°/21 mm	A
30. γ -Methyl- γ -isoamylbutyrolactone	$C_{10}H_{18}O_2$	133~134°/15 mm	A
31. γ -Methyl- γ -hexylbutyrolactone	$C_{11}H_{20}O_2$	118~119°/6 mm	A
32. γ -Methyl- γ -isohexylbutyrolactone	$C_{11}H_{20}O_2$	113~114°/5 mm	A
33. γ -Methyl- γ -heptylbutyrolactone	$C_{12}H_{22}O_2$	134~135°/5 mm	B
34. γ -Methyl- γ -isoheptylbutyrolactone	$C_{12}H_{22}O_2$	124~125°/5 mm	B
35. γ -Methyl- γ -octylbutyrolactone	$C_{13}H_{24}O_2$	145~146°/5 mm	C
36. α -Ethyl- γ -methylbutyrolactone	$C_7H_{12}O_2$	81~83°/6 mm	B
37. α -Ethyl- γ -ethylbutyrolactone	$C_8H_{14}O_2$	88~90°/5 mm	B
38. α -Ethyl- γ -isopropylbutyrolactone	$C_9H_{16}O_2$	101~103°/10 mm	A
39. α -Isopropyl- γ -methylbutyrolactone	$C_8H_{14}O_2$	86~88°/8 mm	B
40. α -Isopropyl- γ -ethylbutyrolactone	$C_9H_{16}O_2$	112~113°/24 mm	A
41. α -Isopropyl- γ -isopropylbutyrolactone	$C_{10}H_{18}O_2$	82~84°/5 mm	A
42. α -Methyl- γ -amylbutyrolactone	$C_{10}H_{18}O_2$	123~124°/9 mm	A
43. β, γ -Dimethylbutyrolactone	$C_6H_{10}O_2$	95.5°/19 mm	B
44. β -Methyl- γ -butylbutyrolactone	$C_9H_{16}O_2$	93~94°/5 mm	A
45. β -Methyl- γ -isoamylbutyrolactone	$C_{10}H_{18}O_2$	107°/5 mm	A
46. α, β, γ -Trimethylbutyrolactone	$C_7H_{12}O_2$	99~100°/19 mm	B
47. α -Ethyl- β, γ -dimethylbutyrolactone	$C_8H_{14}O_2$	132~132.5°/23 mm	B
48. α, β -Dimethyl- γ -butylbutyrolactone	$C_{10}H_{18}O_2$	119~120°/8 mm	A
49. α, β -Dimethyl- γ -isoamylbutyrolactone	$C_{11}H_{20}O_2$	120~120.5°/6 mm	A
50. α -Ethyl- β -methyl- γ -butylbutyrolactone	$C_{11}H_{20}O_2$	128°/8 mm	A
51. α -Ethyl- β -methyl- γ -isoamylbutyrolactone	$C_{12}H_{22}O_2$	134~135°/8 mm	B
52. α -Isopropyl- β, γ -dimethylbutyrolactone	$C_9H_{16}O_2$	77~78°/4 mm	A
53. α -Isopropyl- β -methyl- γ -butylbutyrolactone	$C_{12}H_{22}O_2$	119~121°/8 mm	B
54. α -Isopropyl- β -methyl- γ -isoamylbutyrolactone	$C_{13}H_{24}O_2$	118~119°/7 mm	B
55. 2-Hydroxycyclohexyl-acetic acid lactone	$C_8H_{12}O_3$	114°/7 mm	B
56. 2-Hydroxycyclohexyl- α -methylacetic acid lactone	$C_9H_{14}O_2$	102~103°/5 mm	A
57. 2-Hydroxycyclohexyl- α -ethylacetic acid lactone	$C_{10}H_{16}O_2$	112~113°/5 mm	B
58. 2-Hydroxycyclohexyl- α -isopropylacetic acid lactone	$C_{11}H_{18}O_2$	120~122°/5 mm	B

3) 置換基の種類の影響に及ぼす影響 ラクトン基なる同一の発香団を有する γ -ブチロラクトン誘導体もその置換基の種類により、夫々異つた香気を有する。脂肪族の置換基を有するものは芳香族の置換基を有するものに比して一般に果実香が強く、これに反して芳香族の置換基を有するものは樹脂香を有するものが多い。又 γ -Methyl- γ -*p*-cumylbutyrolactone の如く殆んど匂のないものもある。更に芳香族の置換基に於いて核の置換の位置により著しくその香気を異にする。即ち γ -Methyl- γ -*p*-anisylbutyrolactone と γ -Methyl- γ -*o*-anisylbutyrolactone では発香団と結合する核の位置がパラ位とオルト位の相違であるが、その香気は前者はアニス様、後者はグァヤク脂様の香気を有する事が認められる。又 γ -Methyl- γ -cyclohexylbutyrolactone のように脂環基を有

するものでは香氣の点でもまた脂肪族、芳香族の中間に位置し、Hexahydrobenzyl-, Cyclohexyläthyl- と側鎖の増加と共にその香氣は弱くなる。次に脂肪族置換体に於いてその置換基がノルマルのものとイソのものとは比較すると香型は同じであるが、前者の方が佳快であり、香氣の強さは後者に劣る様である。更に γ 及び γ, γ' 置換体にメチル基のないものの方が有するものより全般的に香料的価値に富む。即ち、例えば γ -Amylbutyrolacton と γ -Methyl- γ -amylbutyrolacton に於いてその香氣は同じくココナツト系のものであるが、メチル基のない前者はメチル基を有する後者に比して強い香氣を有する。尙各置換体を通じて α 位にイソプロピル基を有する置換体は薄荷或は樟腦様の香氣を有するものの多い事が認められる。

4) 置換基の位置の香氣に及ぼす影響 γ -ブチロラクトン類の香氣は置換基の位置によつて著しく影響をうけ、次の様な関係のあることを知つた。即ち γ 或は γ, γ' に置換基を有するものは大部分果実香、花香或は樹脂香を有するが、 α 及び γ に置換基のあるものは薄荷或はスペヤミント系統の香氣を有し、その匂いの傾向が γ 位の置換基の分子の増大と共に薄荷臭よりスペヤミント香に移行するようである。又 β, γ 置換体は γ 置換体と α, γ 置換体の中間の香氣、即ち果実香に稍々薄荷様の香氣を帯びる。更に α, β, γ 置換体ではその多くが当帰、川芎、クミン系の香氣を有しその特別の場合である Cyclohexyl- 環をもつた 2-Oxycyclohexyl- α -alkylessigsäure のラクトンも特有の甘き香氣を有するが、放置すると黒褐色に着色する欠点がある。

以上の如く γ -ブチロラクトン誘導体の香氣は発香団のラクトン基が重要な役割を演ずることは勿論であるが、置換基の大小、種類及び位置により著しく影響をうける事を認めた。

三栄化学工業株式会社研究部

Summary

Following conclusions were drawn regarding the relation between chemical structure and aroma in 58 kinds of γ -butyrolactone derivatives synthesized :

1) Derivatives with around 10 carbon atoms possess the most value as essence materials. Above that number of carbons, the aroma becomes weak, the aroma being almost undetectable in compounds with 14~16 carbons. The odor becomes slightly irritating when the number of carbon is below seven.

2) The compounds with alkyl substituents in γ or in γ and γ' possess the aroma of fruits or flowers, those with substituents in α and γ possessing the aroma similar to mint or spearmint, and those with substituents in α, β , and γ , cnidium- or cumene-like aroma. The aroma of the compounds with substituents in the β - and γ -positions is intermediate between those of γ - and α, γ -substituted compounds.

3) Compounds with flower-like or fruit-like odors change to resinous odor on introduction of substituent of the aromatic radical, and to the intermediate of aliphatic and aromatic substituted compounds when substituted with alicyclic radical. The aroma is found to be inferior when the alkyl chain is branched as compared to the straight chain.

(Received September 21, 1953)