香 と 化 学 構 造

Relation between Aroma and Chemical Constitution

小 幡 弥 太 郎*

Yataro OBATA

I. ま え が き

われわれの五官（視覚、聴覚、触覚、味覚、嗅覚）のうち前の三つは物理的因子による刺激を感じるのに対し、味覚と嗅覚は化学的因子に基づく官能である。味覚を与える物質はすべて溶液の形で刺激を伝えるのに対し、嗅覚も最後は嗅神経の分布する粘膜の分泌液に溶解した物質の刺激に感応するものであるが陸棲動物においては嗅覚を与える物質はまずすべて揮発性で気体の形で嗅覚器官に到達する。魚類や水棲時代の両棲類では味覚も嗅覚も等しく溶液の起す刺激による興奮現象であるが反応する器官は全く別種のものである。蛙などは水棲から陸棲に変態する途中で嗅神経にも変態を起しある時期には完全に嗅覚を失う。鯨のように元来陸棲であったものが水棲に変わったと見られるものでは海中では常に鼻孔を密閉して浸水を防いでいるため鼻は嗅覚器官としての機能を失っている。人類以外の動物では食餌を探し、異性を求め、外敵を避け、生きるため、子孫を残すため、嗅覚に依存するところが大きく、その感覚もいちじるしく鋭敏であるが生きることに嗅覚を働かす必要の少ない人類では嗅覚は退化した器官とよばれている。しかし味覚に比べてはるかに鋭敏であるし、微妙である。文明度の低い生活をしている人は味覚も嗅覚も実用性一点張りであるが生活程度が向上してくると感覚は洗練され、不快な味や香を嫌い、快い味や香を歓迎するようになる。いうなれば味覚と嗅覚は贅沢な感覚である。もちろん視覚も洗練されると色紙の類を愛し、聴覚も発達すると音楽を楽しむのと同じように味覚や嗅覚の洗練、向上は人類の生活を楽しむ豊かにするものである。

音や光の与える刺激は物理学的手法によって測定が容易であることが聴覚や視覚の科学の発達を促したのに対し嗅覚では対象となる刺激物質がきわめて微量であるこ

と多種多様であるため科学的測定の手段がなく多くはその表現も主観的、心理的、生理的でその分類法すら確立していない状態である。これは味が甘酸鹹苦の四つに類別されるのに比べて香の種類複雑さ、表現のむずかしさを思えばよくわかることである。科学性の根本である客観性に欠陥のあることは香の研究最大の弱点である。同じ香でも時と場所によって好悪の逆転するのは嗅覚が多分に心理的、主観的であることを示すよい例である。化学構造と香の間にも明確な一貫した原則といったものは存在しない。ヨードホルム (1) とトリクロルフェノール (2) といった全く似てもつかない物質が同じ香を放つ。

天然ジャ香 (Musk) (3) と人造ジャ香群 (Artificial Musks) (4) にも同じことがいえる。

現存の約 200 万の有機化合物の 1/5 約 40 万が強弱いづれにしても香を持っているといわれているが、これら有香物質の化学構造と香気の間に一貫した原則というものとは存在しない。香気は各有機化合物の一つの個性と見られ、有香物質相互の関係、どんな構造がどんな香を持つか、その誘導体はどのように香気を変えて行くかということを知する一般的法則というものではなく、今日明言できるのは有香物質のごく限られたものについての研究成果だけで、香と化学構造の関係はまだまだ今後の発展開拓にまところ大きい問題である。

* 北海道大学農学部 (北海道札幌市北九条 9)

II. 嗅 覚

嗅覚器官は動物の種類によって場所も形も異なるが一般に下等動物の方が鋭敏である。哺乳動物では鼻孔の奥、眼底窩の裏に嗅神経末梢の分布した粘膜があり、水とリポイドよりなる液を分泌している。気体として鼻孔より吸いこまれた物質でこの粘膜に溶けたものが刺激を伝え、脳中枢において香として感知される。この嗅神経末梢を含む粘膜に色素の沈着の多いもの、嗅神経細胞の数の多い生物の嗅覚は鋭敏である。色素沈着の多い黒人は白人よりも嗅覚は鋭敏であるし、犬や兎は視力にたよる人や猿よりもはるかに鋭敏である。

嗅覚の鋭鈍は鼻の構造、粘膜の湿潤状態によって大差を生じるし、ある種の精神病患者のように大脳中枢に故障があれば嗅覚の部分的失陥が見られ、脳腫瘍の場合も嗅覚の錯乱 Anosmy が起る。鼻カタルなどで粘膜が肥厚、乾燥すると嗅覚が低下するのは日常体験するところであるが病後も復旧しないで部分的嗅覚喪失、幻嗅 Parosmy の残る例がある¹⁾。

一般に香として感じられるもので純粋の嗅覚(嗅神経のみを刺激するもの)に属するのは花の香やジャ香である。ハッカは刺激的香氣に属し、イソアミルアルコールやイソバレリアン酸の如く C_5 の化合物では延髄を刺激し、セキを誘発する。塩酸、酢酸は嗅神経のみでなく触覚をつかさどる三叉神経をも刺激し、痛覚を伴う。カラシ油、ニラ油や二硫化炭素の如き含硫化合物は香として表現されているが嗅神経を刺激するよりも催涙性を持っていることでわかるように三叉神経を刺激するものである。

食品の香は直接鼻孔から侵入するものと口腔に入り、咽頭から後鼻道に拡散されるものとがある。後者を風味、Flavor, Smell として表現している。

人では $20\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲が最もよく香を感知するといわれている。吸気を早くして有香物質の運動を活発にするほど嗅覚は鋭敏となる。

有香物質の嗅覚刺激水準を測るには最小知覚量 Olfa-

cty, detectable concentration を定める。

Mercaptan は微量で強い悪臭を発するのでその中の Amylmercaptan は Pentalarm の商品名でガスもれ検知に利用されている。

嗅覚は他の感覚に比べ反応起動までに $0.2\sim 0.3\text{ sec}$ を要し、比較的短時間後に反応しにくくなる。一つの香を嗅いでいるとある時間 (Campher $2\sim 3\text{ min}$, Citral $7\sim 8\text{ min}$) 後にその香を感じなくなる。これを嗅覚の疲労現象とよび、香の分類の一つの基準となっている。新しく他の香を嗅ぐ時はただちに感じるし、同一の香もしばらく間をおくと感知することができる。

III. 有香物質と嗅覚の成因

嗅覚を刺激し香として感知される物質はすべて有香物質で約40万種の有機化合物のほか、硫化水素 H_2S 、カコシル $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_3$ 、塩素、臭素などのハロゲン、Phosphin 類、オゾン O_3 などが強く匂う。

有香物質の条件としてあげられるのは

1. 陸上動物に対しては 嗅覚器官(触角、鼻粘膜)に到達するため、揮発性であること(水棲動物の場合は水、海水に溶けること)

2. リポイトおよび水に溶解すること 低分子の有機化合物は水に溶けるがリポイドに溶けないためほとんど無臭であるし、高分子化合物は逆にリポイドに溶けても水に溶けないためほとんど無臭となる。

そのため

3. 分子量 $26\sim 300$ の有機化合物は有香物質である

Methane CH_4 (M.W. 16) は無臭, Ethane CH_3-CH_3 (M.W. 30) は微臭, Methanol CH_3OH (M.W. 32) Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (M.W. 46) は微臭であるが Butanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (M.W. 74) は強くにおう。Cetylalcohol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OH}$ (M.W. 242) はほとんど無臭。

4. 一定の原子 (Osmogen と称す) と原子団 (Osmophore とよぶ) の共存すること Osmogen として週期表の IV から VII の原子があげられ, P, As, Sb, S, Te

表 1 香の知覚最小量²⁾ mg/air/l

Ethylalcohol	350~5,750	Isoamyl isovalerate	0.012	Pelargonic acid	0.02
Acetone	0.01~4	Methylsalicylate	0.1	Capric acid	0.05
Ether	1~1,000	Formic acid	25.0	Lauric acid	0.01
Isoamylalcohol	0.225	Acetic acid	5.0	Heliotropin	0.05~0.1
Benzene	0.0053	Propionic acid	0.05	Rosmary	8×10^{-4}
Phenol	$4\times 10^{-3}\sim 12\times 10^{-4}$	Butyric acid	$1\sim 9\times 10^{-3}$	Musk	$1\times 10^{-3}\sim 5\times 10^{-6}$
Campher	$2\times 10^{-5}\sim 5$	Valeric acid	0.01	Artificial musk	$1\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-5}$
Ethylacetate	0.686	iso-Valeric acid	0.029	Vanillin	$5\times 10^{-4}\sim 2\times 10^{-10}$
Isoamylacetate	0.039	Caproic acid	0.04	Pyridin	0.032
		Oenanthic acid	0.3	Iodoform	0.018
		Caprylic acid	0.05	Meacptan	$4\times 10^{-8}\sim 4\times 10^{-10}$
				Scatol	4×10^{-10}

は悪臭発生団 Kakosmophore とよばれている。

表 2 Osmogen

IV	V	VI	VII
C Si	N P As Sb Bi	O S Se Te	F Cl Br I

Osmosphere としては Rupe & Majewski (1897), Tschirch³⁾ らによって次のものがある。

Carbonyl group (Ketone -CO, aldehyde

-CHO), Ether 基 -O-, Lactone -CO-O-, Carbonate $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$, Methoxy-OCH₃, Alkyl 基, Acid-COOH, Ester -COOR, Alcohol-CH₂OH, Amine-NH₂, Imine-NH, Nitril-CN, Isonitril-NC, Hydrazine 基-NH-NH₂, Nitro 基-NO₂, Phenoxy 基-OC₆H₅, Phodan-SCN。

色, 味の Chromogen, Chromophore; 発味団, Sapophore 助味団のアイデアを借りたものである。

5. 屈折率 1.5 内外 これは Dyson⁴⁾ が 101 種の有香物質を調べたところ Hydroxycitronellal の 1.4495 を最低とし Cinnamic aldehyde の 1.6211 を最高とし, 表 3 のごとく大体 1.5 付近を示している。しかし強烈な有香物質である Iodoform が 1.8, Butyric acid が 1.399 であるし, 無臭のグリセリンが 1.495 という矛盾もあり, 確実な判定基準とはならない。

表 3 有香物質の屈折率

Toluene	1.498	β -Ionone	1.520
α -Ionone	1.498	Campher	1.532
Xylene	1.500	Eugenol	1.542
Ironone	1.501	Benzaldehyde	1.546
		Nitrobenzene	1.553
Benzene	1.502	Naphthalene	1.582
		synth-cis-Jasmone	1.4983 ⁵⁾

6. Raman 効果 1,400~3,500 のもの これも Dyson⁶⁾ の調査したもので有香物質は 1,400~3,500 のラマン効果を示した。

Imine 類 (1,600); Aldehyde, Ketone (1,700); Ester, Terpene aldehyde (1,800); Mercaptans (2,500); Ether (2,700); 高級脂肪族炭化水素 (2,800) 芳香族炭化水素 (3,000) Pyridine, Pyrrol (3,300)。

立体異性体はちがった香を持つがラマン効果も異なる。

2-cis-Pentene 1,248; 1,266; 1,375; 1,558

2-trans-Pentene 1,298; 1,313; 1,378; 1,674

これは香が物質の分子構造, 固有の分子運動に基づくという嗅覚成因説に一つの根拠を与えるものである。

嗅覚がどうして起るかという成因については今のところ確実な学説は存在しない。大別して物理説と化学説がある。

i. 物理説

a. Electron の振動によるもの Teudt (1919) が唱え Erb (1947)⁷⁾ が強調した説でその骨子は嗅神経末梢のリポイドに溶けた物質が酸化還元酵素系作用を受け Redox potential を生じ, それが末梢細胞内に集積して衝動を与え嗅覚を発生するという。

b. Energy 交換によるもの 嗅神経表面における酸化作用による Energy の放出を感知するという説⁸⁾と分子構造に適応した細胞上に吸着されると表面張力の低下が起り, 不連続的電氣的刺激として伝えられるとする説⁹⁾がある。

c. 赤外線説 Faraday, Tyndall らの古い時代から有香物質が赤外線, 輻射熱を吸収することが認められていたが Miles & Beck⁹⁾ は有香物質は 7,500~14,000 Å の熱光線を吸収するし, 嗅神経は熱線を放射しているから有香物質にあつて熱線を吸収され, 脳は熱エネルギー減少による刺激を受けると説いた。実験例として, 同一の外観の二つの容器に蜜を収め, 一方のふたは赤外線を通し, 一方は通さないふたをして蜜バチを放つと 10:1 の割合で赤外線を通す方にハチが集まったという。

ii. 化学説

a. 嗅神経原形質との直接反応 Tschirch¹⁾ の説であるが疲労現象の回復が割と早いから化学反応は無理と考えられる。

b. Residual Valency 説 不飽和度の高いものほど強くにおうことから誘導されたが一般的ではない。これにあてはまる例も多い (表 4) が例外の方がはるかに多い。同一分子配列では二重結合のある方がよい香, 強い香がする¹⁰⁾。

表 4 不飽和による香気増強例

Benzene > Cyclohexane

Acrolein > Propionaldehyde

Styrene > Ethylbenzene

c. Osmoceptor 受香体説¹¹⁾ 嗅細胞上に特定の有香物質を吸着する部分 Osmoceptor を想定し, 疲労現象は Osmoceptor の飽和した状態と解釈したもので想像説である。

IV. 香 の 分 類

千差万別の香を表現し, 分類することはなかなかむずかしいことである。一番簡単なのはよい香, 悪い香で前者を芳香, 香気 Aroma, Flavor, 後者を臭気 Odour と区別しているが環境条件によって芳香も悪臭と感じられ

ることあるし、Indol のような糞臭、腐敗臭もごく微量であると最高級の芳香 Jasmine の成分として重要である。香の分類は化学的、科学的というより多分に生理的、心理的に取り扱われがちである。

古くはわが国の貝原益軒は香を5種(香カンバンシ、麝ケモノクサシ、焦コゲクサシ、腥ナマゲサシ、朽ツチクサシ)に分け、Sweden の Linné は7種に分類した。

Rimmel は表5のように快い香を18種に分け代表的香気とその同類をあげた。

表5 Rimmel の分類表

Class	代表的香気	同 族
1) Rose	バラ	Geranium, Sweetbriar (野イバラ)
2) Jasmine	ジャスミン	スズラン
3) Orange flower	橙 花	アカシテ, リラ
4) Tuberose	月下香	ユリ, 水仙, ヒヤシンス
5) Violet	スミレ	イリス根
6) Balsamic	バニラ	安息香, トンカ豆, ヘリオトロープ
7) Spice	肉桂	ニクズク, 百味胡椒
8) Clove	丁子	カーネーション
9) Campher	シヨウノウ	ローズマリー
10) Sandal	白檀	ベチバー, 杉柏類
11) Citrine	レモン	ベルガモット, オレンジ
12) Lavender	ラベンダー	タイム, マジョラム
13) Mint	ハクカ	スペアミント, セージ
14) Aniseed	大ウイキョウ	姫ウイキョウ香, ゼル, ウイキョウ香
15) Almond	苦扁桃	ローレル, 桃仁
16) Musk	ジャ香	シベット (霊猫香)
17) Ambergris	龍涎香	オークモス
18) Fruit	西洋梨	リンゴ, バイナップル

生理学者の Zwaardemaker¹²⁾ は嗅覚の疲労現象を基礎として香を9種に分類し、Karrer¹³⁾ は先の Linné の分と折衷して次の分類を試みた。

表6 Linné-Zwaardemaker の分類 (Karrer による)

香 気	所 属 化 合 物
1) エーテル香気	酢酸エチル, アセトン, 酢酸アミル
2) 芳香族香気	
a) 扁桃香	ニトロベンゾール, ベンズアルデヒド
b) シヨウノウ	シヨウノウ, チモール, サフロール, オイゲノール, シトラール, 酢酸リナリル
c) 柑橘香	
3) バルサム香気	
a) 花 香	アンスラニール酸メチル, ターピネオール, シトロネロール
b) ユリ香	ヘリオトロピン
c) バニリン香	バニリン, アニスアルデヒド
4) ジャ香香気	トルオールマスク, ムスコン
5) ニラ臭	エチルサルファイド, ビニルサルファイド
6) カゴジル臭	カゴジル, トリメチルアミン
7) 焦 臭	イソブチルアルコール, アニリン, グァヤコール, 焙焦コーヒー
8) 酸敗臭	パレリアン酸, カブロン酸, メチルヘプチルケトン
9) 麻酔性臭気	ピリヂン, プレゴン
10) 催吐性臭気	スカトール, インドール

心理学者の Hans Henning¹⁴⁾ は4面体を設定し、各稜の頂点に6種の代表的香気を置き、自然の香気は各稜

線上にその性格に応じて配属するものとした。

6種の香気とその代表的天然香料をあげると表7となる。

表7 Henning の分類

香 気	所 属 香 料	化学構造の特徴
1) 薬味香	丁子, ウイキョウ, アニス	ベンゼン核のバラ位置に Osmophore を有する
2) 花 香	ヘリオトロープ, ゲラニウム, クマリン	メタ位置に Osmophore を有する
3) 果実香	オレンジ, ベルガモット	分岐構造
4) 樹脂香あるいはバルサム香	ターペンチン油, ユーカリ油, カナダバルサム	Osmophore がビネンの (1) ごとく分子内環をなす
5) 悪 臭	硫化水素, 二硫化炭素	S=C-S, RSH, MS, H,
6) 焦 臭	ピリジン, タール

バニリン (2) はオルトとパラに Osmophore を有し、香気としては1)と2)の性質を併有している。したがって図面体では1)と2)の中間に配属される。

Waygood¹⁵⁾ は食品の香を Henning 同様に分類した。香を音階同様段階に分けた人もあるがこれをさらに数字記号で表現した Crocker & Henderson¹⁶⁾ の試みは注目すべきものである。

香気を4種に類別し、花香を100桁の数字で表わし、酸を100桁の数字、焦臭を10桁、酸敗臭を1桁の数字と規定し、各香気は強さに応じて8等分し、最も強いものを8、最も弱いものを1とする。

C₁₄-aldehyde (商品名、また Peachaldehyde とも称する) は花香がやや強く、酸臭は少なく、焦臭、酸敗臭

表8 Crocker's Code

有 香 物 質	記号	特 徴
aldehyde C ₁₄ (γ-Undecalaitone)	6255	モモ類似香
aedeheide C ₁₆ (Methylphenyl geycidic acid)	5423	イチゴ類似香
aldehyde C ₁₈ (γ-Nonalactone)	7434	ココナット香
Benzaldehyde	7386	ヘントウ香
Benzylacetate	5523	ジャスミン成分
Citral	7733	レモン成分
Citronellal	6467	〃
Coumarin	5114	乾草香, トンカ豆香
Cumin aldehyde	6458	南京虫臭, カビ臭
Cyclamen aldehyde (p-Isopropyl-γ-methyl hydrocinnamic aldehyde)	6424	シクラメン香
Diacetyl	5778	重厚な焦臭, バター, 納豆香
Isoeugenol	7624	薬味香, カーネーション香
Indol	6238	シベット, ジャスミン香
Vanillin	6113	食品香

は中等度と判定されるので 6255 と記号された。ベンズアルデヒドは花香が強く、酸臭は弱く、焦臭はいちじるしく強く、酸敗臭は強いと判定され 7386 と記号された。以下表 8 として Crocker's Code をあげる。

メチル分岐一個を持つ Octanol 異性体を合成してその香気を記号数字で表わして見ると次の表 9 の結果が得られた¹⁷⁾。

表 9 Octanol 異性体の香気

物 質 名	記号数字	各桁合計
7-Methylheptanol-1	5425	16
7- " " -2	5325	15
7- " " -3	5426	17
7- " " -4	5526	18
6- " " -1	5326	16
6- " " -2	5426	17
6- " " -3	5425	16
6- " " -4	5626	19
6- " " -5	4526	17
6- " " -6	6524	17
6- " " -7	5425	16
5- " " -1	5424	15
5- " " -2	5526	18
5- " " -3	5747	19
5- " " -4	5626	19
5- " " -5	5526	18
5- " " -6	5526	18
5- " " -7	5435	17
4- " " -1	5335	16
4- " " -2	5325	15
4- " " -3	4627	19
4- " " -4	4526	17

以上 22 種の methylheptanol の異性体を検香して見ると 4 桁の花香と 2 桁の焦臭はいずれも共通的香調を示し、ほぼ同じ記号をもって示されている。各桁を合計した数字はその化合物の香の強さを示すこととなるが炭素鎖の中央部 3 または 4 位に水酸基のあるものの香気が高いことがわかる。

V. 元素と無機化合物

1. 元素の香 元素で香を放つものは現在 7 種知られている。いずれも原子の形ではにおわず分子となつてはじめてにおう。大別してハロゲン系香気元素とニンニク臭の元素に二分される。

i. ハロゲン系香気 週期律表の第 VII 族の元素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素は刺戟的な強い香を持っている。F₂, Cl₂, Br₂, I₂ の形で発臭する。

ii. ニンニク系香気 週期律表の第 V 族に属する元素が数原子結合するとニンニク、アセチレンガス灯 (不純物の PH₃, H₂S の混合臭) に似た悪臭を発する。

リンでは P₄ の黄リンだけがにおい、多数原子 n 個の結合した黄リンの同素体、赤リン P_n では発臭しない。ヒ

素も As₄ が発臭する。共に猛毒である。黄リンが空気中で燃えながら出す香は空気中の酸素にエネルギーを与えてできた微量のオゾン O₃ の香である。オゾンは無声放電によって酸素 O₂ から導かれる。雷雨の後、モーターの傍でにおうのもオゾンの発生による。きわめて微量 (30 分の 1) でも知覚される。フッ素と水を反応させて酸素を遊離させる時にもオゾンができる。オゾンはニンニク系香気のほかに一種なまぐさい香気を持っている。

2. 無機化合物 無機化合物で香を有するものは週期律表の第 IV 族から第 VII 族に属する元素の化合物で多くは有毒である。このほかに白金族の Osmium tetroxide も発臭する。これも有毒である。Haycraft は第 IV 族、第 V 族、第 VI 族、第 VII 族に属する元素を発香原 Osmogen とよんでいる。

表 10 Osmogen

週期律表の族 列	IV	V	VI	VII
2	C	N	O	F
3	Si	P	S	Cl
4	—	—	—	—
5	—	As	Se	Br
6	—	—	—	—
7	Sn	Sb	Te	I
10	Pb	—	—	—

この中で P, As, Te の化合物は特に悪臭が激しいのでこの三元素を悪臭団 Kakosmogen とよんでいる。

i. 第 IV 族の化合物 炭素の無機系化合物で発臭するものは次の表 11 の化合物である。

表 11 有香炭素化合物

化 合 物	分子式	香・毒 性
四塩化炭素 Phosgene Thiophosgene	CCl ₄ COCl ₂ CSCl ₂	エーテル状、麻醉性 軽快な刺戟臭、猛毒 窒息性臭気 純品は稀薄状態でヒ アシンス香、有毒
二硫化炭素	CS ₂	悪 臭
Thiocarbonic acid	H ₂ CS ₃	腥臭、猛毒
青酸 Prussic acid	HCN	刺戟臭
シアン酸 Cyanic acid	HNCO	刺戟臭
蟻酸 Formic acid	HCOOH	刺戟臭

Silicon 化合物で発臭するものは Silicon tetraethyl Si(C₂H₅)₄ のガソリン臭, Silicon triethyl ethanol (C₂H₅)₃SiCH₂CH₂OH の Camphor 臭, フッ化ケイ素 Silicon fluoride F₄Si は刺戟性, Triethylsilicomethane (C₂H₅)₃SiH は石油系の香を有し、スズと鉛ではアンチノッキング剤に使う Tetraethyl 化合物 (猛毒) が芳香を有している。

ii. 第 V 族の化合物

a. 窒素の化合物

表 12 有香窒素化合物

化 合 物	分子式	香	毒 性
アンモニア窒化水素酸 Hydrazoic acid, azoimide	NH ₃ N ₃ H	特 臭 塩化水素類 似のきわめ て強い悪臭	有 毒 粘 膜 を 侵 す, 爆 発 性
亜酸化窒素 Nitrous oxide	N ₂ O	甘い快香	麻 酔 性 毒
過酸化窒素 Nitrogen peroxide	NO ₂	特 臭	有 毒

亜酸化窒素は快感をそそり、顔面神経をゆるめさせ、笑顔を呈するので笑気ガス Laughing gas の称がある。

b. リンの化合物 リン化水素 Phosphine PH₃ は腐った魚臭を呈し、いちじるしく有毒である。リンの塩化物 Phosphoroustrichloride PCl₃, Phosphorouspentachloride PCl₅, Phosphorous Oxychloride POCl₃ はいずれも刺戟臭である。

c. アンチモンの化合物 アンチモン化水素 Antimony hydride (Antimoniuretted Hydrogen) SbH₃ は硫化水素に似た悪臭で有毒である。

iii. 第 VI 族の化合物

a. イオウ化合物 多くはいちじるしい悪臭で有毒である。硫化水素は 1×10^{-7} で知覚される。

表 13 有香イオウ化合物

化 合 物	分子式	香	毒 性
硫化水素	H ₂ S	腐 卵 臭	有 毒
過硫化水素	H ₂ S ₂	痛覚を伴う 刺戟臭	有 毒
亜硫酸ガス	SO ₂	刺 戟 臭	有 毒

塩素化合物—塩化イオウ S₂Cl₂, 二塩化イオウ SCl₂, Thionylchloride SOCl₂ は刺戟性の悪臭である。

b. セレン化合物 セレン化水素 Hydrogen Selenide H₂Se はメルカプタン系の悪臭で猛毒である。

c. テルル化合物 テルル化水素 Hydrogen telluride (telluretted hydrogen) H₂Te も悪臭、猛毒である。

iv. 第 VII 族の化合物

a. ハロゲン酸化物

表 14 ハロゲン酸化物

化 合 物		分子式	香
一酸化塩素	Chlorine monoxide	Cl ₂ O	Cl ₂ に似た香
過酸化塩素	Chlorine dioxide	ClO ₂	頭痛を覚える悪臭
塩素酸	Chloric acid	HClO ₃	刺戟性窒息性
次亜塩素酸	Hypochlorous acid	HClO	サラン粉臭
漂白粉 (漂白粉)	Bleaching powder	Ca ₂ Cl ₂ O ₂	Cl ₂ に似た特臭
次亜ヨウ素酸	Hypoiodous acid	HIO	濃厚ではヨード臭、希薄ではヨードホルム臭

b. ハロゲン化水素 強酸性の化合物で強い刺戟臭を

放つ。

v. 白金族化合物 動物標本の固定、植物精油、不飽和化合物の検出など顕微鏡標本に使用される Osmium tetroxide OsO₄ は Cl₂ に似た浸透性の臭気を放つ。呼吸器や眼を侵す有毒物質である。

VI. 炭化水素

有機化合物として最も簡単な炭化水素においてさえも化学構造と香の関係を律する一貫した原則は存在しない。言うことは限られた特定化合物で見出された事実だけである。

分子構造、分子の配列、分子あるいは原子団の配置など物理的性質によって香が統制されていることは明らかである。

1. 脂肪族炭化水素とそのハロゲン化物 Methane CH₄, Ethane CH₃CH₃ はほとんど無臭、Hexane C₆H₁₄ から匂い出し Octane C₈H₁₈ はガソリン臭が強く Decane C₁₀H₂₂ 以上は水溶性を失うため匂いはなくなる。

不飽和化合物では香は強化される。Ethane に対応する不飽和化合物、二重結合1つの Ethylene CH₂=CH₂ はエーテル臭、三重結合の Acetylene CH≡CH は夜店のアセチレンガス灯の臭気としてよく知られたニンニク類の悪臭を持っている。これは不純物の Phosphine PH₃ や H₂S による。

ハロゲンと水素が置換されると低級無臭の炭化水素も発臭する。メタンの水素1つをハロゲンと置換したハロゲン化メチルは塩化物も臭化物もエーテル類の香気を持つ。

Dihalogenide, Trihalogenide は共にクロロホルム香を呈するが Iodoform CHI₃ だけは特異の臭気を帯びる。

2. 芳香族炭化水素 脂肪族に比べ香気が強い。二重結合の有無は脂肪族炭化水素の時ほど決定的影響を与えない。ベンゼンとその水素飽和体シクロヘキサンとはよく似た同質の香である。部分的な水素添加を行った場合は香気は増強され、その程度は 4^{1,3}-Dihydrobenzene (1) よりも 4^{1,4}-Dihydrobenzene (2) の方が強い。ベンゼン核に Cl が6つ入った時は理論上16個の Isomers ができる。殺虫剤として名高い BHC (Benzene Hexachloride) の殺虫効果はその γ-異性体 (Lindane, Gammexane, 6,6,6 と称する) (3) で椅子型の構造を与えられている。この γ-異性体は発臭しないが異性体の中にはカビ臭を出すものがあり、BHC の悪臭となっている。

芳香族炭化水素の同族体は大体同じ傾向の香気を有

し、側鎖に脂肪族化合物が入ると香はいちじるしく強化される。側鎖の種類、置換された位置のおよぼす影響は決定的である。一般にいいうことは側鎖が飽和されている時よりも不飽和の時の方が香気は高く強い。ここでは側鎖が alkyl の場合に限ると

左から右へと香は強化されて行き styrol の Bromine 置換体 Bromostyrol はヒアシンスの安価な人造香料として利用されているが Toluene の塩素置換体 Benzylchloride (Tolylchloride) $C_6H_5CH_2Cl$ は悪臭である。

phenyl 基二つを alkyl 基で連結した Diphenylmethane (1), Dibenzyl (2) は geranium, Orange 系の芳香である。

芳香族の2つ以上の水素が alkyl 基によって置換されると種々の位置異性体を生じ、化学的、物理的性質も異なる場合が起り、香にも変化を生じるがこのことは後節異性体と香の処で述べる。

VII. アルコールの香

表 15 脂肪族アルコールの香

名 称	構 造	香
1. 直鎖飽和第一アルコール		
(1) Methanol	CH_3OH	快い微香
(2) Ethanol	CH_3CH_2OH	"
(3) <i>n</i> -Propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	浸透性芳香
(4) <i>n</i> -Butanol	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	" Fuselol 香
(5) <i>n</i> -Amyl alcohol	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	青い香
(6) <i>n</i> -Hexyl alcohol	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	"
(7) <i>n</i> -Heptyl alcohol	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	弱いヤシ臭, ドクダミ臭
(8) <i>n</i> -Octyl alcohol	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	" 希薄ではローズ系
(9) <i>n</i> -Nonyl alcohol	$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$	ドクダミ臭
(10) <i>n</i> -Decyl alcohol		
(11) <i>n</i> -Undecyl alcohol	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	弱いドクダミ臭
(12) <i>n</i> -Dodecyl alcohol (Lauryl alcohol)	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	ドクダミ臭
(13) <i>n</i> -Tetradecyl alcohol (Myristyl alcohol)	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	ほとんど無臭

1. 脂肪族アルコール 直鎖構造よりも分岐構造の方が香が強くいくらか刺戟的である。第一級よりも第二級の方が香は高く、第三アルコールは Pentamethylalcohol (表 16) のようにショウノウ系の香となる。二重結合があると低級アルコールではいちじるしく刺戟的である。 C_8 の第三級不飽和アルコールにはマツタケの芳香成分¹⁸⁾ (表 17) のように微妙な芳香を有するものがある。シス, トランス構造ではトランスの方が刺戟的である。刺戟臭の強い allyl alcohol が芳香族化合物と結びつくと刺戟臭を失い、肉桂の菓味的香気になる。

直鎖構造の脂肪族アルコールで水に溶け、脂質に溶けにくい低級なものは香がないか、微弱であるが、水にも脂質にも溶ける C_{4-12} は C の数の増加と共に香が増強され、水に溶けない C_{14} 以上は無臭となる。

Methanol は無臭, Ethanol は微かに快香を有し, *n*-Butanol から浸透性の芳香となり, Octyl alcohol Nonyl alcohol, Decyl alcohol では濃い時はむしろ悪臭 (酸敗臭, ドクダミ臭) を呈し, これらを原料とした硫酸エステル (洗浄剤) D.O.P (可塑剤) は悪臭のため不評である。Nonyl alcohol はうすめるとバラ系の芳香となる。 C_{10} で分岐構造と二重結合を持つものはいずれも芳香を放ち、天然香料として広く植物界に分布しているが後節テルペンのところで述べる。*n*-Pentanol は平凡な香であるが第二級の 2-Pentanol (表 15~18) は馬鈴薯の薯臭成分である¹⁹⁾。

青葉アルコールとして名高い *cis*- β -Hexenol (表 15 25) に比べると *trans*- β -Hexenol の香は鋭く、その異性体である第二アルコール (2-Ethylbut-3-en-1-ol) (表 15~27) はさらに鋭い香気である。

分岐構造を有する第二アルコール Isopropyl alcohol は *n*-Propyl alcohol のほとんど無臭なのに 対し芳香である。三重結合のある Propargyl alcohol (表 15~22) は強い芳香を有する。

名 称	構 造	香
2. 分岐構造の飽和アルコール		
(14) Isopropylalcohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHOH} \end{array}$	芳 香
(15) Isobutylalcohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH-CH}_2\text{OH} \end{array}$	フーゼル油臭
(16) Isoamylalcohol (Isobutylcarbinol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	フーゼル油臭, 直鎖よりも滲透的, 咳を誘起する
(17) 2-Methyl-butanol-1 (光学活性アミルアルコール) (active amylalcohol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{OH} \end{array}$	"
(18) 2-Pentanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	ジャガイモ臭 ²⁰⁾
(19) 2-Ethylbutanol	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-CH-CH}_2\text{OH} \end{array}$	Camphor 様 ²¹⁾
(20) 2-Ethylhexylalcohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-CH-CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	異性体の <i>n</i> -Octylalcohol のごとき悪臭でない
3. 不飽和アルコール		
(21) allylalcohol	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$	刺戟臭
(22) Propargylalcohol	$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$	芳 香
(23) Crotonylalcohol	$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$	強い刺戟臭
(24) Vinylethylcarbinol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	刺戟的
(25) <i>cis</i> - Δ^3 -Hexenol	$\begin{array}{c} \text{HC-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{HC-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH} \end{array}$	青葉臭
(26) <i>trans</i> - Δ^3 -Hexenol	$\begin{array}{c} \text{HC-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH} \end{array}$	鋭い青葉臭
(27) 2-Ethylbut-3-en-1-ol	$\begin{array}{c} \text{HC-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{OH} \end{array}$	刺戟臭
(28) 1-Octen-3-ol	$\begin{array}{c} \text{CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \end{array}$	マツタケの芳香
(29) $\Delta^{2,6}$ -Nonadienol	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_2\text{OH} \end{array}$	天然物はキウリ香, 合成品は菊花香
4. 第三アルコール		
(30) Dimethylethylcarbinol (第三アルコール)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{-C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Camphor 様
(31) Pentamethylethylalcohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	"

2. 芳香族アルコール ベンゼン核と脂肪族アルコールの結合した形で化学的性質は脂肪族アルコールと同じであるが香気の点はいちじるしく異なる。前に述べた Cinnamic alcohol (3) はベンゼンの水素1個と allyl-alcohol の置換した形であるが香気は allylalcohol とまったく異なり、穏和な肉桂香である。

同じくエタノールの置換した Phenylethylalcohol はエタノールのほとんど無臭に近いのに対し、むせるがご

表 16 有香芳香族アルコール (第一アルコール)

名 称	構 造	香
(1) Benzyl alcohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$	平凡な芳香
(2) Phenylethyl alcohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	バラの快香
(3) Cinnamic alcohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH}_2\text{OH}$	肉桂香
(4) Hydrocinnamic alcohol (Phenylpropyl alcohol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	ヒャシンス香
(5) <i>p</i> -Hydroxybenzyl alcohol	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$	(1) よりもはるかに低い
(6) Saligenin (<i>o</i> -Hydroxybenzyl alcohol)		無 臭
(7) Anise alcohol	$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$	弱い花香
(8) Tyrosol	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	弱い甘い香

ときバラの快香を放つ、ベンゼン核の存在が脂質に対する溶解性を高めたこと、1種の発香団の意義を獲得したことによる。この点、炭化水素の場合と条件を同じくする。この時も側鎖の分子量が増すと共に香も強化される。水酸基の存在は香を弱め、Methoxy-, Ethoxy 基として OH を対鎖すると香は強化される。

芳香族第二アルコール (a) は当該ケトン還元するか、(b) 脂肪族アルデヒドと芳香族の grignard 試薬を反応させるか (c) 芳香族アルデヒドと脂肪族 grignard 試薬 (alkylmagnesiumiodide) を反応させると得られる。香気は当該ケトンと同質であるが微弱である。

芳香族第三アルコール (3) は不安定な化合物で脂肪族ケトン (1) と芳香族 grignard 試薬 (2) を反応させて得られ、強いショウノウ類似香気を有するものもある。

表 17 芳香族第二および第三アルコール

名 称	構 造	香
1. 第二アルコール		
(1) Phenylmethylcarbinol (1-Phenylethylalcohol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$	
(2) Benzohydrol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_5$	
2. 第三アルコール		
(3) Phenylmethyl- <i>n</i> - nonylcarbinol	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	シヨウノウ系
(4) Dimethyl-benzyl-carbinol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Peppergrass (Lepidium 属) 香

VIII. アル デ ヒ ド

アルデヒドはアルコール類に比べいちじるしく香が強

表 18 脂 肪 族 アル デ ヒ ド

名 称	構 造	香
(1) Acetaldehyde	CH_3CHO	刺 戟 的
(2) Propylaldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	“
(3) Acrolein	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$	いちじるしく刺戟的 (催涙性, 鼻孔を刺戟)
(3') Propargylaldehyde	$\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CHO}$	“
(4) Butylaldehyde	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	刺戟性は減少
(5) Crotonaldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$	いちじるしく刺戟的
(6) <i>n</i> -Valeral	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	緩やかな香, 油の酸敗成分
(7) Isovaleral	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CHO} \end{array}$	正油膠の一香氣成分
(8) Hexylaldehyde (Capronaldehyde)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$	穏和な青臭
(9) <i>Δ</i> ² -Hexenal (cis-form (は leafaldehyde))	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	強い青葉臭
(10) Heptanal (Oenanthal)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$	芳 香
(11) <i>Δ</i> ^{2,6} -Nonadienal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$	油の酸敗成分
(12) Octylaldehyde (Caprylaldehyde)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHO}$	量が多いとヤシ臭
(13) <i>α</i> -Octenal	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$	油の酸敗成分
(14) Nonylaldehyde	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$	量が多いと酸敗臭, 薄いとバラの香
(15) <i>Δ</i> ^{2,6} -Nonadienal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$	スミレ葉香
(16) Coprinlaldehyde (Decylaldehyde)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CHO}$	ドクダミ臭, オレンジに含まれる
(17) Laurinaldehyde (Dodecylaldehyde)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CHO}$	いちじるしくドクダミ臭
(18) Acetylbutyral	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Camphor 臭
(19) Alchooxy-propylaldehydes	$\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	有 香

Acetaldehyde, Propylaldehyde, *n*-Butyral, Isobutyral, *n*-Valeral などは発酵食品 (清酒, ブドウ酒, 正油) の刺戟臭, 焦臭成分として広く分布している。

2. ジアルデヒド 脂肪族アルコール同様水酸基が一つまたは, それ以上入って Polyhydroxy 化合物となると香を失うがジアルデヒドは二塩基性酸の無臭であるのに対し有香である。

Malonic dialdehyde $\text{OHC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ (CH_3CHO に似た香である), *Δ*-Hexendialdehyde は共に油脂の酸化生成物として分離され, 酸敗臭の成分である²⁷⁾。

3. 芳香族アルデヒド Benzaldehyde の同族体で快い芳香を有し, 香料として利用されるものが多い。脂

いか刺戟的である。

1. 脂肪族アルデヒド C 数の増加に伴い刺戟性を減じ $\text{C}_7\sim\text{C}_9$ は微量では芳香, C_{10} , C_{12} はドクダミ臭となり, C_{14} 以上は無臭となる。二重結合の存在はいちじるしく刺戟性を増強するが C 数が増し C_6 以上になると二重結合の影響はいちじるしくない。ただし香の質は二重結合の位置, 立体構造 (シス, トランス) によって影響されるところが大きい。分岐構造も香の質を変える。不飽和の C_{10} には芳香を有するものが多く精油, テルペンの項で述べる。ω 位の水素を alcohol あるいは acyl 基と置換したものは香質が一変する。(例 19 および 20)

最後の alchooxypropylaldehyde 類 (19) は普通の脂肪族アルデヒドが C_{14} 以上では水に溶ける性質を完全に失うため有香物質として存在しえないのに C_{16} まで有香体となり, R に分岐構造があると C_{16} 以上でも匂う²⁸⁾。

脂肪族では刺戟性をいちじるしく高める二重結合や分岐構造があると香氣は強化される。

香料関係者の間で C_{14} -Aldehyde, C_{16} -Aldehyde, C_{18} -Aldehyde, C_{19} -Aldehyde, C_{20} -Aldehyde とよばれているものは通称, あるいは商品名で実体を示す名ではない。

Jasminal (9) は安価な合成 Jasmin 香料として使用され, Benzaldehyde と Oenanthal (Heptylaldehyde) を縮合して得られる。Cyclamene aldehyde (14) はまた Lime aldehyde (1 種の柑橘の香氣に似るための名称) とよばれ, Cumin aldehyde と Propyl aldehyde と縮合させてから高圧下で還元して造る。香料調合に重要な化合物である。

表 19 芳香族アルデヒド

名	称	構	造	香
(1)	Benzaldehyde			杏仁, クヘントウの香
(2)	<i>o</i> -Toluyaldehyde			Benzaldehyde 類似香
(3)	<i>m</i> -Toluyaldehyde			"
(4)	<i>p</i> -Toluyaldehyde			胡椒系
(5)	Phenylacetaldehyde			甘いヒヤシンス香
(6)	α -Phenylpropylaldehyde (α -Methyl-phenylacetaldehyde, Hydratropic aldehyde)			"
(7)	3-Phenylpropylaldehyde (Hydrocinnamaldehyde)	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2CHO$		肉桂, ヒヤシンス香
(8)	Cinnamic aldehyde (3-Phenylacrolein)	$C_6H_5CH=CH \cdot CHO$		"
(9)	α -Amylcinnamaldehyde (Jasminol)			ジャスミン系芳香
(10)	δ -Phenylvaleral	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$		レモン香
(11)	Salicylaldehyde			焦臭を伴う薬臭
(12)	Anisic aldehyde (Anbepine)			リラ, サンザシ, アカシア香
(13)	Cuminaldehyde			クミンの主成分 (肉製品賦香, カレー, ソース原料)
(14)	Cyclamenealdehyde (<i>p</i> -Isopropyl- α -methyl hydrocinnamic aldehyde)			シクラメン香
(15)	Perillaldehyde			青シソの香気成分
(16)	Piperonal (Heliotropin)			Heliotrope 香
(17)	Vanillin			ワニラの主成分
(18)	Ethylvanillin			バニリンの4倍の香気

C_{14} -Aldehyde はモモを思わす快香を有し, Peach aldehyde の称があり, C_{16} -Aldehyde はイチゴの香気を有するので Strawberry aldehyde, C_{18} -Aldehyde はヤシの実, 乾ブドウあるいはアンズを思わす快香を有し Cocos aldehyde とよばれている。 C_{19} -Aldehyde は Pine apple の香気を有す。Furturale と Isovaleral

を縮合させて得られる 3-Furan-2-isopropyl-acrolein (5) は最初は淡黄色, 強い正油醪を放つが空气中で赤変しながら杉香に変わる³⁰⁾。

表 20 いわゆるアルデヒド類

名 称	本 体
C ₁₁ -Aldehyde (Peach aldehyde)	γ-Decalactone (1)
C ₁₅ -Aldehyde (Strawberry aldehyde)	Phenyl-methylglycidate (2)
C ₁₅ -Aldehyde (Cocos aldehyde)	γ-Nonalactone (3)
C ₁₅ -Aldehyde	(γ-Amylbutyryl lactone)
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH-CH ₂ -CH ₂	Allylcaproate (4)

CH ₃ (CH ₂) ₄ -CH-CH ₂ -CH ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOCH ₂ -CH=CH ₂ (4)

IX. Acetal

アルデヒドと2分子のアルコールが縮合した化合物をアセタールと称し、芳香族アルデヒドのアセタールは穏和な芳香を有するものが多く香料として利用されている。ことにアルデヒドと違い空气中で酸化されずアルカリにも安定であるところからセツケン香料として広く応用されている。

Isovaleral の Diethylacetal (1) のように正油酸が

表 21 Acetal

名 称	構 造	香
(1) Phenylacetaldehyde-dimethylacetal	$C_6H_5CH_2CH \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$	ヒアシンス、バラの香
(2) " -glycolacetal	$C_6H_5CH_2CH \begin{smallmatrix} O-CH_2 \\ O-CH_2 \end{smallmatrix}$	ヒアシンス ³²⁾
(3) " -methylglycolacetal	$C_6H_5CH_2CH \begin{smallmatrix} O-CH_2 \\ O-CH-CH_3 \end{smallmatrix}$	" ³³⁾
(4) " -ethylglycolacetal	$C_6H_5CH_2CH \begin{smallmatrix} O-CH_2 \\ O-CH-C_2H_5 \end{smallmatrix}$	" ³⁴⁾
(5) " -α-γ-dihydroxybutaneacetal	$C_6H_5CH_2CH \begin{smallmatrix} O-CH_2 \\ O-CH-CH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	" ³⁵⁾
(6) p-Methylphenylacetaldehyde-dimethylacetal	$H_3C-C_6H_4-CH_2CH \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$	青 葉 香 ³⁶⁾
(7) Hydratropic aldehyde-glycolacetal	$C_6H_5-CH-CH \begin{smallmatrix} O-CH_2 \\ O-CH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	食用キノコ
(8) Phenylglycoethylene ether	$C_6H_5-CH-O \begin{smallmatrix} CH_2-O \\ CH-CH_3 \end{smallmatrix}$	ジャスミン系香氣
(9) Phenylglycolmethylene ether	$C_6H_5-CH-O \begin{smallmatrix} CH_2-O \\ CH_2 \end{smallmatrix}$	"
(10) β-Phenoxy-propylaldehyde-dimethylacetal (β-Hydroxypropylaldehyde-dimethylacetal phenylether)	$C_6H_5OCH_2CH_2CH \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$	新鮮な西瓜香
(11) β-Hydroxypropylaldehyde-dimethylacetal benzylether	$C_6H_5CH_2OCH_2CH_2CH \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$	バラ類似香
(12) β-Hydroxypropylaldehyde-dimethylacetal isoamylether	$CH_3 \begin{smallmatrix} CH-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH \\ CH_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$	燃焼せるタバコ香氣

ら分離されたものもあるがほかはすべて合成品である。

Propyl aldehyde の 2-alcoxy 誘導体のジメチルアセタール (10~12) には変った香がある³¹⁾。

X. Ketone および Ketal

脂肪族モノケトンの C₁₃ までのものはエーテル系の芳香であるが Methylnonyl ketone CH₃COC₈H₁₇ は咽喉を強く刺激する油の酸敗成分である。脂肪族ジケトンのうち 1,2-Diketone (α-Diketone) RCOCOR' は一般に刺すようなキノン類似香である。低級なものは希薄ではバターや納豆の香気で Diacetyl (CH₃CO)₂ をはじめとしてバター中に存在する。1,3-Diketone (β-Dike-

tone) のうち Acetylacetone CH₃COCH₂COCH₃ は芳香である。

芳香族ケトンは最も簡単な Acetophenone C₆H₅COCH₃ も Benzophenone も芳香である。β-Methylnaphthyl ketone はオレンジ花香を有し Nerolin (β-Naphthyl methylether) よりも高尚穏和である。

香料として重要なケトン類は環状ケトンである。低級なもの (1~3) はハッカ系、クヘントウ系、C_{9~12} は Camphor, ハッカ系、C₁₃ は針葉油の香、C_{14~16} はジャ香系、C_{17~18} はシベット系の芳香である³⁷⁾。

環状ケトンのうち C₁₄ 以上を大環状ケトンと称し貴重な香料である。

表 22 環 状 ケ ト ン

名 称	構 造	香
(1) Cyclopentylketone	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CO}$	ハッカ、グ ントウ
(2) Cyclohexylketone	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CO}$	"
(3) Cycloheptylketone	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_6 \\ \\ \text{CO} \end{array}$	(2) と (5) と の中間
(4) Cyclo-octylketone	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_7 \\ \\ \text{CO} \end{array}$	(2) と (5) と の中間
(5) Cyclononylketone	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_8 \\ \\ \text{CO} \end{array}$	Camphor 様
(6) Cyclotridecanone	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CO}$	Cederwood 様
(7) Cyclotetradecanone	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_9 \\ \\ \text{CO} \end{array}$	ジャ香様
(8) Exaltone (cyclopentadecanone)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CO}$	ジャ香香気 (合成品)
(9) Cycloheptadecanone (Dihydrocivetone)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{CO}$	シベット 香 ³⁸⁾
(10) Muscone (3-Methylcyclopenta- decanone)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_{12} \\ \\ \text{CO} \end{array}$	ジャ香の 本体 ³⁹⁾
(11) α, α' -Dimethylcyclotri- decanone	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_{10} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CO}$	香気なし ⁴⁰⁾
(12) Civetone (4 ² -Cycloheptadecanone)	$\begin{array}{c} \text{CH=CH(CH}_2)_7 \\ \\ \text{CH=CH(CH}_2)_7 \end{array} \text{CO}$	Civet 香の 本体 ⁴¹⁾

ジャ香の本体 Muscone は 3-Methyl cyclopentadecanone (10) でその香は高貴であるが異性体の 2-Methyl 誘導体の香は弱く、 C_{15} と同類であってもケトン基に隣接した 2 個の C にメチル基の入った α, α' -Dimethyl cyclotridecanone (11) はジャ香系の香を有しない。Muscone からメチル基を除いた Exaltone (8) は合成ジャ香である。シベット Civet の香は Civetone (12) でその飽和化合物 Dihydrocivetone (9) も高貴系芳香である。

Civetone には *cis*, *trans* の 2 型があり、天然物は *cis* 型と認められている。Stoll⁴²⁾, Hunsdiecker⁴³⁾ によって合成された。Muscone の天然物は光学活性であるが合成品⁴⁴⁾ は *dl* 体である。

植物香料の王といわれる Jasmin の芳香は Jasmone (β -2- β , γ -Pentenyl-3-methyl-pentenone) (13) である。Treff & Werner⁴⁵⁾ や Harper⁴⁶⁾ によって合成された。天然 Jasmone は *cis*-form である。

天然あるいは合成香料として利用されるケトン化合物は以上のほかにも次のものがある。

α -Ionone (14), β -Ionone (15), α -Irone (16), β -

Irone (17), γ -Irone (18), Benzylidene acetone (19), Furfuridene acetone (20) などは合成によってはじめて知られた有香ケトンである。Ionone はその後マメ科植物 *Boronia megastigma*⁴⁵⁾ から発見された。

(14), (15) は Citral b から Pseudoionone (21) を経て得られ、Ionone の 6-Methyl 誘導体である (16), (17), (18) は Ionone に似た香で Iris Florentina より分離された⁴⁶⁾。いずれもスミレの香気を有するのでスミレ香水に利用される。

α -Irone (16) はまた Raspberry の香気を持っている。 β -Ionone に Acetone をさらにつないだ形の β -Euionone (22) はさらにスミレに近い香である。スミレ香を持つためには Ionone 核の存在が必要で二重結合はあまり関係しない⁴⁷⁾。

龍涎香 Amber の主成分 Ambrein の酸化生成物 Dihydro- γ -ionone (23) は強い Amber 香を有する⁴⁸⁾。

(19) と (20) はクマリン類似の花香を有するが皮膚に対する刺激性が強く使用上注意を要する。*p*-Isopropyl-cyclohexyl aldehyde (24) に Methyl ethyl ketone

(25) を作用させ、高圧還元して得られる 3-Methyl-4-(4'-isopropylcyclohexyl)-butan-2-on (26) は Sandalwood 香を呈する⁴⁹⁾。

ヘテロ化合物のケトンで食味的興味のあるのは Maltol (27), Cyclotene (2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one) (28) はその代用品で共に Maple, パン, パイナップルの賦香に使用され、蔗糖を焦がした香を呈する。

ケトン類はアルデヒド同様、二分子のアルコールと縮合して Ketal を造る。Diisopropyl ketone と Catechol の縮合したもの (29) は Jasmin を思わす芳香を有し、ハチ蜜、バラの香料に添加する⁵⁰⁾。

XI. 有機酸およびエステル

1. 脂肪酸 低級脂肪酸は刺激性あるいは浸透性の悪臭、高級脂肪酸および二塩基性酸は無臭である。脂肪酸アルコール同様水および脂質に溶ける間はC数の増加に伴い香氣は増強され、ギ酸は単に刺激的で酢酸から酸臭を帯び C₄ の酪酸から浸透性となり汗臭となる。C₈ を最高に C₁₀ カプリン酸から香を失う。二重結合が入ると刺激的な香氣が増強されるものと逆に低下するものとがあり、アルデヒドの時ほどはげしく影響しない。アルキル基の導入は香を失うに至らないが水酸基やケトン基は香を失う。(表 23)

表 23 脂肪酸の香におよぼす二重結合、水酸基、ケトン基、分岐構造の影響

化 合 物	構 造 式	香
Acrylic acid	CH ₂ =CH-COOH	酢酸臭
2-Crotonic acid	CH ₃ CH=CHCOOH	弱い酪酸臭
trans-α-Crotonic acid	CH ₃ -CH=CH-COOH	タバコ香 ⁵¹⁾ 成分
Angelica acid (trans-methylcrotonic acid)	CH ₃ -C=CH-COOH	食品香
Tiglic acid (Cis-α-methylcrotonic acid)	CH ₃ -C=CH-COOH	食品香
β-methylvaleric acid	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ COOH	浸透性の甘い香
Δ ² -Isoheptenoic acid	CH ₃ CH=CH-CH ₂ -CH=CH-COOH	激しい汗臭
Lactic acid	CH ₃ CHOHCOOH	無 臭
Levulinic acid	CH ₃ CO(CH ₂) ₂ COOH	無 臭

2. 芳香族酸 対応する芳香族アルコール芳香族アルデヒドと全く異なる香を持つものが多い。二塩基性の

phthalic acid は窒息性の悪臭である。

表 24 芳香族酸の香氣

化 合 物	構 造 式	香
Benzoic acid	C ₆ H ₅ -COOH	穏和な芳香
Hexahydrobenzoic acid	C ₆ H ₁₁ -COOH	腐敗バター臭
Phenylacetic acid	C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	強い尿臭
Cinnamic acid	C ₆ H ₅ CH=CH-COOH	肉桂香
Dihydrocinnamic acid	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ COOH	無 臭

3. エステル エステルは遊離酸に比べエーテル状の軽快な芳香を有するものが多い。特に食品香料(果実香、洋酒香)として利用されるものが多い。無臭の高級脂肪酸や二塩基性酸もエステルとなると香を持つものが多い。(表 24)

脂肪酸エステルの果実香を指摘したのは古く A. W. Hoffmann⁵³⁾ である。分岐構造のほうが直鎖よりも香の質が純粋である⁵⁴⁾。

芳香族化合物のエステルは芳香族アルコールでも芳香族酸でもエステルの香氣に決定的影響を与える。

三重結合の酸のエステルには花香がある。

Methyl heptin carbonate	C ₆ H ₁₁ C≡C-COOCH ₃	スミレ香
Methyl octin Carbonate	C ₆ H ₁₃ C≡CCOOCH ₃	モクセイ香
Ethyl decin Carbonate	C ₇ H ₁₉ C≡CCOOC ₂ H ₅	モクセイ香

二塩基性酸のエステルには Angelica oil の成分 Isobutyl-, Isoamyl angelicate⁵⁵⁾ がある。国産の山梨アシタバ Angelica utilis Makino の香氣もこれらと同じであろう。

Ethyl sebacate は Melon, Peach の香である。さらに Decamethyloxalate (1), Undecylmethyloxalate (2), Ethylene sebacate (3) は Musk 調を有する⁵⁶⁾。

Phthalic acid の Butylester はブドウおよびブドウ酒の香氣成分である⁵⁷⁾。無機酸のエステルで芳香を有するのは Amylnitrite で洋酒調合に利用される。(表 25) テロ化合物では焦性粘液酸 Pyromucic acid のエチルエステル (4) はきわめて清涼な香氣である。

XII. Lactone, Anhydride, Ether

1. Lactones 一般的に脂肪酸エステルに似て香氣は高い。低級のは香も低いが γ-ラクトンでは α 位または γ 位に側鎖をのぼすと置換アルキル基の分子量に比例して香氣は増強され、α-置換体のほうが永続

表 24 果実香を有するエステル

化 合 物	構 造 式	香
1. ギ酸エステル Formates	HCOOR	広く果実香
Ethylester	HCOOC ₂ H ₅	甘い果実香
Butylester	HCOO(CH ₂) ₃ CH ₃	リンゴ
iso-Amylester	HCOOCH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	"
Hexylester	HCOO(CH ₂) ₅ CH ₃	果実的芳香
2. 酢酸エステル Acetates	CH ₃ COOR	" 特に Pineapple 香, リンゴ, オレンジ
Methylester	R: -CH ₃	Pear 香
Ethylester	-C ₂ H ₅	果実香, Goldendelicious 調
Propylester	-C ₃ H ₇	"
Butylester	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	早生ナシ, イチゴ, バナナ
iso-butylester	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	ナシ
n-Amylester	-CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	果実
Isoamylester	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	オレンジ
Heptylester	-CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃	Apricot, Melon, イチゴ, Pineapple
Octylester	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃	新鮮な果実
3. 酪酸エステル Butyrates	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOR	バナナ
Ethylester	-CH ₂ CH ₃	リンゴ Apricot, Pineapple, ラム酒
Propylester	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	果実香
Butylester	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	
iso-Amylester	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃	
Heptylester		
4. ソバレリアン酸エステル	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ COOR	Apricot, Pineapple
Ethylester		新鮮な果実香
Propylester		紅玉 (リンゴ) 調
Butylester		Apple, Apricot
Amylester		
5. カプロン酸エステル Caproates	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOR	Pineapple 香, (C ₁₀ -Aldehyde)
Allylester		Cognac 香, リンゴ
Isoamylester		青葉香
Heptylester		
6. エナント酸エステル Oenanthane	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOR	ブドウ
Ethylester		青臭
Allylester		
7. Phenylacetate	C ₆ H ₅ CH ₂ COOR	未熟なリンゴ香
Butylester		

表 25 芳香族エステル

化 合 物	構 造 式	"
Benzylacetate	CH ₃ COOCH ₂ C ₆ H ₅	Jasmin, Orange 成分
Methylsalicylate		Wintergreenoil 成分 (サロメチル香)
Amylsalicylate		Apple, Clover
Benzylidimethylcarbinolacetate		乾ブドウ調
Benzylisopropylcarbinolacetate		"

的香氣を出す³⁸⁾。(表 26)

γ -Valerolactone の同族体, すなわち γ -置換- γ , butyrolactone には甘い花の香を有するものがあり, C₁₄-Aldehyde, C₁₈-Aldehyde の商品名を以て香料原料とされている。 γ 位の R が Amyl-, Hexyl のものが香氣が高く Octyl と低下し Nonyl は無臭である。(表 27)

一種の γ -Butyl lactone と見られる Sedanolide (1) はセロリの芳香成分である。

δ -Lactone の香氣は一般に強いが快い香氣は減少する。 γ -Deca lactone は甘い花香であるがその異性体の δ -Pentyl- δ -Valero lactone (2) は乳脂中に発生する尿臭成分で乳脂中の Δ^9 -Decenoic acid (1) よりできる⁶¹⁾。

表 26 γ -Butyrolactone の α -置換体⁵⁹⁾

化 合 物	構 造 式	香
γ -Butyrolactone	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-R} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{CO} \end{array} \quad \text{R: -H}$	かすかに芳香
α -Propyl- γ -butyrolactone	$\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	かすかにアニス調を帯びたクミン香
α -Allyl- γ -butyrolactone	$\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{=CH}_2$	"
α -Butyl- γ -butyrolactone	$\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_3$	龍涎香系
α -Isoamyl- γ -butyrolactone	$\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$	"
α -Hexyl- "	$\text{-C}_6\text{H}_{13}$	新鮮なアンズ, Musk 調
α -Heptyl- "	$\text{-C}_7\text{H}_{15}$	"
α -Octyl- "	$\text{-C}_8\text{H}_{17}$	桃果様, Musk 調
α -Nonyl- "	$\text{-C}_9\text{H}_{19}$	ヤシの果実香
α -Decyl- "	$\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$	"
α -Undecyl- "	$\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$	"
α -Dodecyl- "	$\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$	"
α -Geranyl- "	$\text{-C}_{10}\text{H}_{17}$	桃果様 musk 調
α -Phenyl- "	$\text{-C}_6\text{H}_5$	Balsam 様
α -Benzyl- "	$\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Tolubalsam 様

表 27 γ -Valerolactone の同族体

化 合 物	構 造 式	R	香
γ -Valerolactone (γ -Methyl- γ -butyrolactone)	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{CO} \end{array}$	-CH_3	
γ -Nonalactone (γ -Amyl- γ -butyrolactone)		$\text{-C}_5\text{H}_{11}$	ヤシの果実香 (C_{18} -Aldehyde, Cocosaldehyde)
γ -Decalactone		$\text{-C}_6\text{H}_{13}$	甘い花香
γ -Isoamyl- γ -butyrolactone		$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$	桃果香
γ -Undecalactone		$\text{-C}_7\text{H}_{15}$	"
γ -Octyl- γ -butyrolactone		$\text{-C}_8\text{H}_{17}$	(C_{14} -aldehyde, Peachaldehyde) 弱い Musk 調を帯びた桃果香

δ -Hexyl- δ -Valerolactone (δ -Undecalactone) は異性体の γ -Heptyl- γ -butyrolactone よりも香は強いが香気の質は劣る。

α -置換 γ -Valerolactone (3)⁶³⁾ のごとく γ -Butyrolactone の γ 位にメチル基が入りさらに α 位に第二の置換基の入ったものでは置換基の分子量が大きくなるに伴い匂いも増強されるが, γ -Butyrolactone の α -置換体比 C 数を増すと早く香を失う。 γ -Valerolactone では α -Nonyl 誘導体から無臭となるが γ -Butyrolactone の α -置換体では α -Hexyl が最高 α -Heptyl ではかすかににおい α -Octyl では失香する。

ただし α -位の側鎖が分岐構造であると C_{10} も香を有する⁶³⁾。 o -Hydroxycinnamic acid (4) から導かれる Lactone が Coumarine (5) でトンカ豆 Dipteryx odorata の芳香の主成分 (含量 1.5%) である。この Dihydro 誘導体は Melilotin (6) と称しマメ科の Melilotus infesta (クロバーの類) に含まれ香は (5) よりも穏和である。

クマリンの Methyl 誘導体のうち 3-Methyl (7) は特香を有するが 4-Methylcoumarine (8) は無臭である。

α -Hydroxymethylbenzoic acid (9) の Lactone

(10) も香は強い。

Pentadecanolactone (11) は Exaltolide とよばれ、合成ジャ香の1種である。Angelica oil から分離された *M*¹-16-Pentadecenolactone (12) も合成され、ジャ香代用に利用されている。

龍涎香の主成分 Ambrein の分解物 Ambrenolide (13) もラクトンで、龍涎香の香を発する⁶⁴⁾。

2. 無水物 Anhydride 低級脂肪酸の単一無水物 RCO-O-COR は強い刺激臭を有し、多くは催涙性である。二塩基性酸の分子内無水物 $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ (たとえば無

水コハク酸 $\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2\text{CO} > \text{O}$, 無水フタル酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2 > \text{O}$) は窒息性の香であるが Azelaic acid anhydride (1) は Musk 調の芳香である。

3. エーテル ROR および ROR' の一般式で示されるエーテル類は低級脂肪酸は麻酔性の刺激臭 (エチルエーテルは麻酔剤として使用), Hexylether $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$ では青臭い香となり, Heptylether $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$ では湿った羊毛臭, Undecylether $(\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2\text{O}$ 以上の高級エーテルでは C 同数の脂肪酸アルデヒドと同臭となる⁶⁵⁾。

芳香族エーテルはいずれも芳香⁶⁶⁾である。Anisole (1), Phenetole (2), β -Naphthylmethylether (3), Diphenylether (4) は合成香料として有用である。(3) は高級天然香料 Neroli oil の主成分に似た香気を有するので Nerolin (yara yara) とよばれ、(4) の濃厚物はカビ臭であるが希釈するとゼラニウム香を呈し、バラ系の芳香となり、Geranium crystal の称がある。テルペンには分子内エーテル化合物として 1,8-Cineol (5), 1,4-Cineol (6) の二つがあり (5) はサントニン原料のシナバナ *Artemisia maritima* や *Eucalyptus oil* に含まれ、(6) は *Piper cubeba* L. の香気である。

4-Ethylguaiaicole (7)⁴⁷⁾ はショウユウから、5-Vinylguaiaicole (8) はコーヒーから分離され、両者共通の特香成分で (8) のほうがはるかに強くにおう。

XIII. 含窒素化合物

1. 脂肪酸含窒素化合物 低級なものはアンモニア類似の悪臭 (魚腥臭) を呈し、アルキルの数が増すほど増強する。

Trimethylamine は海産魚の常成分である Trimethylamine Oxide $(\text{CH}_3)_3\text{N}=\text{O}$ (無臭の甘味物質) が還元されてできる典型的鮮度低下臭である。Lecithine の塩基成分 Choline (1), その酸化物 Betaine (2) (甘味物質エビ, カニ, 貝類, 甜菜に含まれる) も魚臭を発する。石油化学品である Triethanolamine (3) はほとんど無臭である。

脂肪酸含窒素化合物も C_{14-19} の高級イミンとなると構造の似た大環状ケトンに似た芳香 (Musk 調) を示す⁶⁸⁾。

2. 芳香族およびヘテロ化合物 芳香族では $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ は Benzaldehyde に似た苦扁桃臭を放ち、Phenylhydrazine (1) は窒息性の悪臭、Benzene Thiocarbamide の誘導体については Dyson⁶⁹⁾ の研究があり、para 位置が置換されると芳香、*o*, *m* は刺激臭である。*p*-Thiocarbamide benzaldehyde (2) は Heliotropin 類似香、*p*-Thiocarbamidetoluol (1) は Aniseed 香、*para* 位にハロゲンが入っても甘いアニス香を出す *o*-, *m*-では刺激臭である。したがって *para* 位にいずれが入っても Aniseed aroma がでる。ヘテロ化合物の含窒素化合物

は強くにおう。

Pyrrole (1), Pyrrolidine (2), Pyridine (3), Piperidine (4) を比べるといずれもなまぐさいが不飽和化合物は焦臭を伴っている。Piperidine は魚腥臭として重要な化合物である。

Pyridine は悪臭であるがその α および γ -置換体には芳香を有するものがある⁷⁰⁾。(表 28)

表 28 Pyridine の α および γ -置換体の香

化 合 物	構 造 式	香
α -Phenylethylpyridine		バラ類似香
α -Phenylpropylpyridine	$-(CH_2)_3C_6H_5$	"
α -Propylpyridine	$-CH_2CH_2CH_3$	花の香
α -Amylpyridine	$-C_5H_{11}$	"
γ -Propylpyridine	R: $-CH_2CH_2CH_3$	スミレ香
γ -Isobutylpyridine	R: $-CH_2CH(CH_3)_2$	ヘリオトロップ香

表 29 ニコチンおよびその分解物⁷¹⁾

Nicotine
Nornicotine
Oxynicotine
Myosmine
3-Acetylpyridine
2,3-Dipyridyl

α -Propylpyridine は花の香であるが α -Propylpiperidine は Alkaloid 系の悪臭である。最も普通の Alkaloid である Nicotine およびその分解物はいずれも悪臭である。

Pyrrole の α -Acetyl 誘導体 (α -Acetylpyrrole) (1) はタバコの芳香成分の一つで清涼感のある快香である⁷²⁾。

Indole (1), Skatole (2) は糞臭であるがごく希薄な Indole は Jasmin などの花の芳香成分である。

Thiazole 化合物も特臭を出す。Thiazole (3) 自身は Pyridine 類似の香であるがピタ

ミン B₁ (4) の分解した Thiazole 化合物はスカの香である。

Benzothiazole (5) の 2-alkyl-あるいは 2-Aryl 誘導体 (6) は芳香である⁷³⁾。

2-Phenyl-(7), 2-p-Tolyl-(8), 2-Furyl-(9), 2- α -Pyrrolyl-(10), 2-Methyl-6-bromo-benzothiazole (11) はいずれもゼラニウム系の芳香である。

Anthranilic acid のメチルエステル (12) は Jasmin, Neroli などの花の芳香成分の一つで香水原料となるがケイ光を発する欠陥がある。

XIV. Steroids

Steroid の一般式 (1) は Civetone の骨格 (2) とよく似ている。Androstanol の 3- α -(3) は強い Musk 調の芳香を有するが 3 β -(4) は弱く、3 位がケトンとなる (5) と尿臭になる⁷⁴⁾。

Etiocholan-3-ole は無臭で立体配列の小差が香に大きくひびいている。

強いMusk調

弱いMusk調

Steroid の A 核が5員環式に変わった A-nor 化合物で2位が OH であってもケトンであっても次の A-Norandrostane-2- β -ol (1), -2- β -one (2) のごとく杉葉香である。

A-Nor-androstan-2-ol (1) A-Nor-androstan-2-one (2)

D核が6員環となった D-Homoandrostane の誘導体では alcohol は Musk 調, ケトンは尿臭を帯びる。Androstane 誘導体に新しく CH_3 , C_2H_5 などが入ると alcohol 類は 3- α - も 3- β - も Musk 調を保持し, ケトンは尿臭とならず, 杉葉香を呈する⁷⁵⁾。

(1) 17-Methyl-3- α -androstanol	ジャ香調
(1') 17-Methyl-3- β -androstanol	"
(2) 3- α -Allopregnanol	"
(2') 3- β -Allopregnanol	"

XV. Tpenoids

有香物質の代表は精油 Essential oil と通称される植物成分である。水蒸気によって留出され大部分 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ の分子式かそのオキシ誘導体 (alcohol, aldehyde, ketone) で多くは液体で固体は特に脳 Camphor とよばれ, 樟脳 Camphor がその代表で単に Camphor といえは樟脳を意味する。

1. 芳香族化合物 香料として利用される芳香族化合物は厳密には Terpenoid とはいえないが C_{10} の化合物が多くテルペノイドの異性体と見られ, 結晶体が多い。合成が容易なので多くは合成品が利用されている。(表 30)

2. Monoterpenoids Isoprene $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 2分子重合体あるいはそのオキシ誘導体を Monoterpenoid と称し, 炭化水素, alcohol, aldehyde, keton に4分するほか, 構造に応じさらに鎖状 (olefine 型), 環状 (単環, 双環, 三環) に分類する。

構造の共通点として末端に Isopropylidene 基 (1) を持つものと Isopropenyl 基 (2) を持つものがある。(1) の代表型が Terpinolene (1'), Myrcene 型, (2) の代表型が Limonene (2') Ocimene 型であるのでそれぞれ Tenpinolene 型, Limonene 型と分類している。アルコール, アルデヒド類は両者の型が混在しているものと認められている。

i. 鎖状化合物 (脂肪族テルペノイド)

a) 炭化水素

表 30 C₁₀ の 芳 香 族 化 合 物

名 称	構 造 式	香 お よ び 所 在
Anethole	<chem>CC=CC1=CC=C(C=C1)OC</chem>	ウイヨキウ, コブシ
Eugenol	<chem>CC=CC1=CC=C(C=C1)OC</chem>	丁香, カーネーション
Isoeugenol	<chem>CC=CC1=CC=C(C=C1)OC</chem>	Eugenol の異性化 Vanillin の原料
Allylsalicylate	<chem>CC=CC1=CC=C(C=C1)OC(=O)CC=C</chem>	花精油変調剤
Benzylpropionate	<chem>CCC(=O)OC1=CC=CC=C1</chem>	セッケン香料
Benzylidene acetone	<chem>CC(=O)C=C1=CC=CC=C1</chem>	クマリン系香料
Cumic alcohol	<chem>CC(C)C1=CC=C(C=C1)CO</chem>	
Cumin aldehyde	<chem>CC(C)C1=CC=C(C=C1)C=O</chem>	Cuminseed (カレーおよびソース 原料)
Thymol	<chem>CC1=C(C)C(=C(C=C1)O)C</chem>	タイム油, ヤマジソ油
1,1'-Dimethylphenylethylalcohol (Dimethylbenzylcarbinol)	<chem>CC(C)C1=CC=C(C=C1)C(C)C</chem>	ヒアシンス香, 水仙香水原料, リラ香 水原料

b) アルコール

香料として重要なものが多くシス, トランスの異性体があり, シス型の方が香気優秀である。

表 31 脂肪族テルペンアルコール

c) アルデヒド

表 32 脂肪族テルペンアルデヒド

名 称	構 造 式	香 お よ び 所 在
Geraniol (トランス型)	<chem>CC=CC(C)CCO</chem>	ゼラニウム油 <i>Cymbopogon martini</i>
Nerol (シス型)	<chem>CC=CC(C)CCO</chem>	ネロリ油 <i>Citrus bigaradia</i>
Linalool	<chem>CC=CC(C)CCO</chem>	ユリの香 <i>Ocotea candata</i>
Lavandulol	<chem>CC=CC(C)CCO</chem>	Lavender 香 (合成品)
Cyclohomogeraniol	<chem>CC=CC(C)CCO</chem>	龍涎香の強い香気, Amber の分解物 ¹⁶⁾
Citronellal	<chem>CC=CC(C)CC=O</chem>	レモン油 レモングラス油
Citral a (トランス型)	<chem>CC=CC(C)CC=O</chem>	レモン油, レモングラス油
Citral b (シス型)	<chem>CC=CC(C)CC=O</chem>	レモン油, レモングラス油
Hydroxy Citronellal	<chem>CC=CC(C)CC=O</chem>	スズランの香気

Hydroxycitronellal は Citronellal の Bisulfite を加水分解して得られる。純化合物でスズラン、ユリの香を有し重要な香料である。

ii. 単環性化合物

多くは *p*-Cymene の水素化した *p*-Menthane (1) の同族体である。脂肪族テルペンに比べ香の質は劣る。

p-Menthane (1) $\Delta^1,3$ -Menthadiene (Limonene)

a) 炭化水素

Menthadieneには三つの異性体があり、分布が異なる。

d-Limonene (α)_p + 126.84°C レモン

Citrus medica

l-Limonene (α)_p - 122.6°C ニホンハクカ

Mentha arvensis

dl-Limonene (Dipentene) 針葉樹および Lemongrass (Cymbopogon flexuosus)

b) アルコール

Menthol

ニホンハツカ *Mentha arvensis* の特香 (清涼な爽快香)

Piperitol

ユーカリ *Eucalyptus piperitus*

α -Terpineol

ニワトコの花香, *Terpineol* の主成分

β -Terpineol

リナロエ油

γ -Terpineol

プチグレン油 (橙果油)

Isopulegol

c) アルデヒド

Peillaldehyde

アオシソの香気

d) ケ ト ン

Menthone

ニホンハツカ 香質 *Menthol* に劣る

Carvone

ミドリハツカ *Mentha viridis* 姫ウイキョウ *Caraway Kümmel* 甘味ある爽快な香気

Piperitone

Mentha piperita
M. arvensis
Eucalyptus piperitus

e) エーテル

1,8-Cineol

シナバナ (サントニン原料) の香気
ユーカリ, ニクズクの香気成分

1,4-Cineol

マキの香

ii. 双環性化合物

a) 炭化水素

α -Pinene

針葉樹

α - d^3 -Carene

印度産テレピン油

Camphene

針葉樹

b) アルコール

Bovneol

龍腦香 白粉, 墨の賦香

Thujylalcohol

アブサンの香気

c) ケ ト ン

Thujone

ヨモギの香気
サルビアの香気

Camphor

樟

3. Sesquiterpenoid

Isoprene 3分子が重合した形のものおよびそのオキシ化合物をセスキテルペンおよびそのオキシ化合物 (あるいは半テルペノイド) とよぶ。

1. 脂肪族セスキテルペン類

Farnesol

アカシア花香

2. 単環性化合物 炭化水素

3. 双環性化合物

a) 炭化水素

4. Diterpenoids Isoprene 4 分子重合した形, 代表的なものは緑葉中で Chlorophyll と結合している Phytol (1) で弱い香である。構造上 Vitamin A (2) と似ている。

Vitamin A を 150°C 以上に熱すると芳香を発するのは β -Ionone に分解するためである。

龍涎香の芳香成分⁷⁷⁾である Ambrenolide (3), Amberoxide (4) も Diterpenoid に近い。

5. Triterpenoids Isoprene 6 分子重合した形で Squalene (5) を基本型としている。C₃₀ の高分子化合物で揮発しにくい龍涎香の主成分 Amberein (6) はこれに属し, 芳香はその酸化分解物 (3), (4), (7) および γ -Cyclohomogeraniol と認められている。

Dihydro- γ -ionone (7) (6) Lederer 式⁷⁹⁾

通常一つの植物体より分離される Terpenoids の数は多い。これらが共通の前駆物質から出発するのか (たとえば Isoprene) 全く不明である。invitro で Citronellal や Pseudoionone は容易に閉環し Isopulegol や β -Ionone となるし, 逆に Myrtenal は開環して Perillaldehyde となり⁸⁰⁾ Nerolidol は allyl 転位によって Farnesol になる。その他生体内で起りうる還元, 酸化を考慮に入れてこの実験成績を in vivo にも適用して見ると次のように Citral から出発して種々の Terpenoid のできる機会が想定される⁸¹⁾ (次頁)。

XVI. 異性体と香

1. Normal と Iso 一般に Iso 化合物の方が純粋な香気を有することはすでに述べた⁸²⁾が極端な例は *n*-Tetradecyl-aldehyde (1) と Hexahydrofarnesal (2, 6, 10-Trimethyl-undecyl aldehyde) (2) の場合で (1) はほとんど香がないのに (2) はアカシアの花の快香を有している⁸³⁾。

Citronellol (3) の場合は二重結合に接続して CH_3 のあることが決定的である⁸⁴⁾。

(4), (5) は Citronellol に似ていないが (6) から似はじめ (7) はさらによく似、(8) は最もよく似、(9) はそっくり同じである。 Δ^6 -の構造で 2,3,4 のどれかに CH_3 があることよりも 7 に CH_3 のあることが決定的要素である。

2. 位置異性 一番ありふれた芳香族化合物では位置異性体は香気が異なっているが異なる異性体相互に通用する法則は存在しない。

Cresols では *p*-Cresol (1) は Jasmin の中にも存在し香気が強いし、*p*-Cresylmethylether (1) は Ylang Ylang 油の成分であるが *o*-, *m*- と香気は低下する。Pyrocatechol (3), Resorcinol (4), Hydroquinone (5) では *o*, *m*, *p* の順に香は低くなり、Monomethylether では Guaiacole (6) はいちじるしくにおう。

Nitrophenols で *o*- が最もにおい *m*-, *p*- の順に減る。Tolythiocarbamide 誘導体⁸⁵⁾では *p*- は Anise 系の芳香を有するが *m*-, *o*- は刺激臭である。

アニス様芳香

刺激臭

Dimethylphenols では水酸基に対し metha 位に置換基を有するものは Cresol 臭を呈する。*m*-Cresol が最も香が低いのと逆の関係である。

一般に 1, 3, 4 に C_6H_{13} 以下の側鎖があると花や菜味の芳香を持つといわれているが一般的ではないという反対説も出ている⁸⁶⁾。

Biphenyl の *o*-置換体はかすかな芳香を有するが *m*-, *p*-には香はない⁸⁷⁾。

2-Biphenylmethylether 2-Biphenylpropylether

Naphthol では α -エーテルは悪臭で β -エーテルが芳香である。 β -メチルナフチルエーテルは Nerolin あるいは Yara Yara とよばれ人造 Neroli 油の原料である。

3. 立体構造と香 立体構造が左右対掌体の関係にある光学異性体の香は同質で、強い弱い差はあっても異香ということはなくわずかに *d*-Methyl-trans-hexahydrophthalate が無臭であるのに *l*-型が有臭であるのはむしろ例外である。しかし *d*-型と *l*-型あるいは *dl* 型が異なった植物から見出される例は多い。

表 33 光学異性体の分布

化合物	<i>d</i> 型	<i>l</i> 型	<i>dl</i> 型
Limonene	ネーブル, セロリー	ハツカ	レモン レモングラス Dipenfene と称する
Borneol	Borneocamphor 龍腦樹	龍腦草, エゾ マツ, トドマツ	—
Citronella	Citronella (Formosa) Eucalyptus Citriodora	Citronella (Java-Cymbopogon winterianus) (Ceylon-C. nardus)	

XIV 節で述べたように Steroid では立体構造の小差が大きく影響する。3- α -OH は 3- β -OH よりも強い Musk 香を有し、3-ケトン は尿臭である。5 の水素が 10 の CH_3 に対しトランスの関係にある Etiocholan-3-*ole* はシス構造の異性体 β -Androstanol が弱い Musk 香を有するのに対し無臭である。

二重結合のある脂肪族化合物ではシス, トランス異性が存在し, シス型の方が香が明るく, トランスは暗いと

いわれている⁸⁸⁾ように明らかに異なるものが多い。近頃は赤外線分析でシス, トランスを判別できるようになり, 問題の解決が早くなった。

XVII. む す び

香と化学構造の関係は, 香料化学者のみならず構造有機化学の立場からもきわめて興味深いものがある。特に不飽和化合物では二重結合のシス, トランス配位に変動を生じやすい上に allyl 転位のごとく二重結合自身の移動も起り, 常に天然物と合成品の香気が一致するとは限らずこの点を出発点として立体構造と香の問題が論じられ, 現在最も活発な研究分野の一つである。もう一つ興味のあるのは含硫化合物の香気である。きわめて悪臭であるかと思えばヒアシンスのような芳香を持つものもあり, 食品の意義のあるものにはショウウの香気, コーヒー, アスパラガス, パイナップル, マツタケ, ワサビなど含硫化合物に属するものがあり, ビールの変質として著名な日光臭も含硫化合物の関与するところである。工場の不快臭, 石油の不快臭なども含硫化合物環境衛生上からも大問題である。

すでに与えられた枚数をはるかに超過しているので香と立体構造, 含硫化合物については別の機会に論じることとして戦後公刊された香と化学構造に関する総説をあげて読者の参考に供したい。

F. Nerdelu, Ilse Spaeth "Geruch u. Konstitution" *Angew. Chem.* **63** 545 (1951)

W. Monicrieff "The Chemical Senses" (Leonard Hill London) Chapter 9. Chemical constitution and Odour p. 228~304 (1951)

S. C. I. Monograph No. 1 (Society of Chem. Industry) "Molecular Structure and Organoleptic Quality" (1957)

文 献

- 1) Hofmann, *Münchener Medizinischen Wochenschrift* **65** 1369 (1918)
- 2) Zwaardemaker, "Die Physiologie des Geruchs"; J. Passy, *Compt. rend.* **116** 1607 (1983); McCord, "Odors" p. 29 (1949); Allison, *Ind. Eng. Chem.* **11** 336 (1919)
- 3) Tschirch, *Schweiss Apoth. Ztg.* **59** 229, 241, 254, 265 (1921)
- 4) Dyson, *Perfume, Essential Oil Record* **28** 96 (1937)
- 5) Harper, *J. Chem. Soc.* **1955** 1512
- 6) Dyson, *Perfume, Essential Oil Record* **28** 13 (1937)
- 7) Erb, *American Perfume & Essential Reviews* **50** 561 (1947)
- 8) Monicrieff, *American Perfumer*, Dec. (1949)

- 9) Miles, Beck, *Time* 1/XII (1947)
10) Worker, *J. Phys. Chem.* **10** 455 (1906)
11) Ruzicka, *Chem. Ztg.* **44** 93, 129 (1920)
12) Zwaardemaker, "Die Pysiologie des Geruchs" (1895)
13) Karrer, "Lehrbuch der Org. Chemie"
14) Henning, *Naturwissenschaften* **5** 206 (1911); "Der Geruch" (1923); *Deutsch. Parfümerie Ztg.* **3** 125 (1917)
15) Waygood, *Analyst* **68** 354 (1943)
16) Crocker, Henderson, *American Perfumer* **22** 325, 356 (1927). **50** 164 (1947)
17) Dorrough et al., *J. Am. Chem. Soc.* **63** 3100 (1941)
18) 村橋, 理研欧文報告 **30** 263 (1936); **34** 155 (1938)
19) Wegner, C. A. 5879 (1949)
20) Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 2534 (1938)
21) 小幡, 堀津, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **20** 267 (1956)
22) 小幡, 堀津, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **20** 267 (1956)
23) Harper, Smith, *J. Chem. Soc.* **1955** 1512
24) 村橋, 理研欧文報告 **30** 263 (1936); **34** 155 (1938)
25) 武居, 日化 **70** 49 (1949)
26) Hunger, *Seifensieder-Ztg.* **68** 107, 118, 141 (1941)
27) Daubert, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **25** 113 (1948); **27** 367, 374 (1950)
28) Dutton, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **29** 372, 633 (1952)
29) von Braun, *Ber.* **45** 399 (1912)
30) 小幡, 農化 **24** 479 (1950)
31) Schorigin, *Ber.* **68** 838 (1935)
32) *B P* 346, 115
33) *ibid.*
34) Müller, *Deuts. Perf. Ztg.* **27** 240 (1941)
35) Hill, Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **55** 5039 (1933)
36) Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **9** 230 (1926); **10** 695 (1927)
37) Ruzicka, *ibid.* **9** 230, 716, 1008 (1926)
38) Ruzicka, *ibid.* **11** 670 (1928)
39) Ruzicka, *ibid.* **9** 230 (1926); **10** 695 (1927)
40) Stoll, *ibid.* **31** 543 (1948)
41) Hunsdiecker, *Ber.* **76** 142 (1943)
42) Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **11** 694 (1928); Hunsdiecker, *Ber.* **75** 1197 (1942); Stoll, *Helv. Chim. Acta* **30** 2216 (1947); Blomquist, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 34 (1948)
43) Treff, Werner, *Ber.* **66** 1525 (1933); **68** 640 (1935)
44) Harper, *J. Chem. Soc.* **1955** 1512
45) Sabetay, *Compt. rend.* **189** 808 (1929)
46) Naves, *Helv. Chim. Acta* **30** 1599 (1947); Ruzicka, *ibid.* **30** 1810 (1947)
47) Rogert, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1979 (1941);
Hunger, *Seifensieder Ztg.* **68** 431, 441 (1941)
48) Lederer, *Bull. Soc. chim. France* 345 (1947); Stoll, *Helv. Chim. Acta* **40** 1090 (1957)
49) Byers, *Am. Perf.* **49** 483 (1947)
50) Weissenborn, *USP* 2,169,984
51) 大西, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **19** 137 (1955)
52) 大西, *ibid.* **19** 137 (1955)
53) A. W. Hofmann, *Ann.* **81** 87 (1852)
54) Rothstein, *Bull. Soc. chim. France* **53** 1106 (1933)
55) Fittig, *Ann.* **195** 84 (1879); Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **51** 2532 (1929)
56) Hill, Carothers, *J. Am. chim. Soc.* **35** 5039 (1933), Ruzicka, *Helv. Chem. Acta.* **17** 882 (1934)
57) Haagen-Smit, *Food Research* **14** 472 (1949)
58) Rothstein, *Bull. Soc. chim. France* **54** 280 (1934)
59) Rothstein, *ibid.* 1936 (1934)
60) Stoll, *Helv. Chim. Acta* **21** 1547 (1938)
61) Keeney, *J. Dairy Sci.* **34** 728 (1951)
62) von Braun, *Ber.* **70** 1250 (1937)
63) von Braun, *Ber.* **62** 1489 (1929)
64) Lederer, *Bull. Soc. chim. France* 345 (1947)
65) Royer, *Manufacturing Perfumer* **2** 36 (1937)
66) Herold, *Seifensieder Ztg.* **67** 426, 460 (1940)
67) 横塚, 農化 **27** 276, 549 (1953); Ruzicka, *BP* 260, 960; *Angew. Chem.* **62** 292 (1950)
68) Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **17** 882 (1934); Stoll, *Manufacturing Perf.* **1** 107 (1937)
69) Dyson, *Chem. & Ind.* **57** 647 (1938); *Perfum. Essent. Oil Record* **17** 20 (1926)
70) Sabetay, *Manufacturing Perfumer* **2** 31 (1937)
71) Tso, *Arch. Biochem. Biophys.* **43** 269 (1953)
72) 大西, *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* **20** 61 (1956)
73) Bogert, *American Perfumer* **20** 453 (1925)
74) Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **28** 1618, 1651 (1945); **31** 1176 (1948)
75) Ruzicka, *ibid.* **30** 867 (1947)
76) Stoll, *ibid.* **40** 1940 (1957)
77) Lederer, *Bull. Soc. chim. France* **1947** 345
78) *Helv. Chim. Acta* **30** 1859 (1947)
79) *Bull. Soc. chim. France* 345 (1947)
80) 水島, 安藤, 日特174, 363; 科学 **17** 241 (1948)
81) Kremer, *J. Biol. Chem.* **50** 31 (1922)
82) Rothstein, *Bull. Soc. chim. France* **53** 1106 (1933)
83) von Braun, *Ber.* **62** 1489 (1929)
84) von Braun, *Ber.* **57** 373 (1924)
85) Dyson, *Perfum. Essent. Oil Record* **17** 20 (1926); **19** 88, 171, 341 (1928); **22** 278 (1931)
86) Bogert, *J. Am. Chem. Soc.* **45** 2161 (1923)
87) Brewster, *J. Am. Chem. Soc.* **61** 3083 (1940)
88) Hornbostel, *Chem. Zentr.* **1931** II 3014