Summary

A new method has been devised for the synthesis of phthaloyl dipeptide esters. Phthylimidoacyl chloride and amino acid ester readily reacted to give corresponding phthaloylpeptide ester. Removal of the phthaloyl group after saponification with dilute alkali lead to free dipeptide.

Procedures are given for the synthesis in a high yield of glycyl-L-leucine, and eight phthaloyl dipeptide ester containing glycine, alanine and leucine.

醤油香気の研究 (第6報) メルカプタール及びメルカプトール類の合成

山 西 貞, 小 幡 彌 太 郎 (北海道大学農学部農芸化学教室)

昭和 27 年 3 月 22 日 受 理

Studies on the Soy Flavor. Part 6. Syntheses of Mercaptols.

By T. YAMANISHI and Y. OBATA (Inst. of Agr. Chem., Hokkaido University, Sapporo)

我々は含硫アミノ酸 methionine 及び cystine を酵母分解すると、醤油類似香が生成されることを認めた⁽¹⁾。これ等含硫アミノ酸よりは各種の thiol 類を形成することは明らかである。又醗酵中にアルデヒド又はケトンの形成は周知の事実である。之等 thiol 類とカルボニル化合物は mercaptol 又は mercaptal を形成する可能性がある。之が醤油香気を構成するものと推定されるので合成して香気を検した。この中 acetaldehyde, isovaleraldehyde 及び furfural の methylmercaptal に就ては既に大略を報告⁽¹⁾したが、ここにまとめて報告することにした。合成した 16 種の mercaptal 及び mercaptol の中 8 種は文献未載の新化合物であるが、全部を通じて特に醤油香として優秀なものは得られなかつた。一般に低級アルデヒドの methylmercaptal 類は極く微量アミノ酸醤油に添加すると香をひきたててことを認めた。又 mercaptal も mercaptol も総て臭は非常に強烈である。

最近横塚⁽²⁾は醤油粕より得た低沸点香気成分中に、昇汞、硝酸銀及び醋酸鉛の水溶液により容易に捕捉され、沈澱を形成する物質を認めた。この物質はそのままでは寧ろ調子の高い悪臭であるが、稀薄な存在に於ては味覚を唆る種類の臭であること、又上記の沈澱を強酸で分解するとニンニク臭を発生し、NaHSO₃ に吸収させたものをアルカリ分解すると acetaldehyde 様の臭を発生することを認めた。我々はこの物質は多分 mercaptal であ

Table 1

Substances	Aroma
[I] Methylmercaptals and Methylmercaptols	
(1) 1,1-di(methylmercapto)-ethane	salted green leaves-like odor
(2) 1,1-di(methylmercapto)-propane	resembles to (1)
(3) 1,1-di(methylmercapto)-isopentane	resembles to (1)
(4) 1,1-di(methylmercapto)-butanol-(3)	somewhat similar to soy-flavor
(5) 1,1-di(methylmercapto)-butene-(2)	resembles to (4)
(6) 2-(bis-methylmercapto)-methyl-furan	somewhat similar to sauce-flavor
(7) 2,2-di(methylmercapto)-butane	camphor-like aroma
(8) 1-hydroxy-1-methylmercapto-ethane-1-carbonic acid	mixed smell of (1) and (7)
[II] Ethylmercaptals	
(9) 1,1-di(ethylmercapto)-ethane	similar to (1)
(10) 1,1-di(ethylmercapto)-propane	similar to (2)
(11) 1,1-di(ethylmercapto)-isopentane	similar to (3)
(12) 2-(bis-ethylmercapto)-methylfuran	similar to (6)
[III] Mercaptals of Thioglycol	
(13) 1,1-bis(2-hydroxyethylmercapto)-ethane	Allium bakeri-like aroma
(14) 1,1-bis(2-hydroxyethylmercapto)-isopentane	autolyzed yeast-like aroma
(15) 2-bis(2-hydroxyethylmercapto)-methyl-furan	an offensive odor
[IV] Mercaptals of Thioglycolic acid	
(16) ethyliden-dithioglycollic acid (?)	an offensive odor
(17) isopentyliden-dithioglycollic acid (?)	similar to (16)
(18) furfuryliden-dithioglycollic acid (?)	putrefied pickle-like odor

ろうと考えている。

Mercaptal 又は mercaptol の合成については 1885 年 BAUMANN⁽³⁾ が acetaldehyde diethylmercaptal を合成して以来、十数種の文献^{(4)~(9)}があるが、その合成の目的は (1) 単なる aldehyde と thiol の反応性、(2) disulfone の前駆物質、(3) aldehyde, ketone の混合物よりの単離法、(4) 精製鉱物油の antioxidant としての研究であり、香気については記載が少く、且之等はすべて“悪臭”の一語で片付けられている。著者等の合成した mercaptal 及び mercaptol の香気は Table 1 の通りである。

実 験 の 部

一般に thiol 2 mol. に対し、aldehyde 又は ketone 1 mol を混合し、乾燥 HCl ガスを通じるとやがて水を分離して白濁する。1 日施栓放置後下層の水を除き、水洗し、HCl を除き、脱水芒硝で乾燥後、減圧蒸溜する。出発物質の thiol 類、aldehyde 類及び ketone 類の調製は総て既報⁽¹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾の通りである。

[I] Methylmercaptals

(1) 1,1-di(methylmercapto)-ethane $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$: Acetaldehyde 3.3 g, methylmercaptane 7.2 g より 8.1 g (88.5%) の mercaptal を得。漬物の香で稀薄な時醬油香気を引き立てる。bp. 49°/17 mm.

Anal. Found : C, 39.69, 39.66. H, 8.54, 8.41. Calcd. for $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$: C, 39.34. H, 8.20.

(2) 1,1-di(methylmercapto)-propane $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$: Propionaldehyde 5.8 g と methylmercaptane 9.6 g より mercaptal 10 g (87%) を得。臭は (1) に類似。bp. 47~48°/11 mm.

Anal. Found : C, 44.12, 44.13. H, 8.74, 8.89. Calcd. for $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$: C, 44.11. H, 8.82.

(3) 1,1-di(methylmercapto)-iso-pentane $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$: Isovaleraldehyde 4.3 g と methylmercaptane 4.8 g とより mercaptal 6.2 g (75.5%) を得。bp. 70~71°/12 mm. 空気中に拡散すると醬油醸造所を想起せしめる臭であるが、水溶液ではむしろ悪臭である。

Anal. Found : C, 51.71, 51.81. H, 9.96, 9.82. Calcd. for $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_2$: C, 51.22. H, 9.76.

(4) 1,1-di(methylmercapto)-butane-ol-(3) $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{SCH}_3)_2$: Aldol 3 g と methylmercaptane 3.3 g より 4.5 g (80%) の mercaptal を得。bp. 124°/14 mm. やや醬油を思わせる臭。

(5) 1,1-di(methylmercapto)-butene-(2,3) $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}(\text{SCH}_3)_2$: Crotonaldehyde 2.2 g と methylmercaptane 3.1 g より 4.0 g (86%) の mercaptal を得。bp. 138°/17 mm. 焦醬油臭に類似。

(6) 2-(bis-methylmercapto)methylfuran $\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$: Furfural 4.8 g, methylmercaptane 4.8 g より 6.2 g (77.5%) の mercaptal を得。bp. 131°/25 mm. ソース中の臭に似る。

Anal. Found : C, 48.61, 48.32. H, 5.79, 5.73. Calcd. for $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OS}_2$: C, 48.28. H, 5.75.

(7) 2,2-di(methylmercapto)-butane $\text{CH}_3\text{C}(\text{SCH}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$: Methyl ethyl ketone 3.6 g と methylmercaptane 4.8 g より 4.8 g (64%) の mercaptol を得。bp. 84°/29 mm. 樟脳様の臭。

Anal. Found : C, 47.93, 48.11. H, 9.67, 9.41. Calcd. for $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$: C, 48.00. H, 9.33.

(8) 1-hydroxy-1-methylmercapto-ethane-1-carbonic acid $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{SCH}_3}{\text{C}}}-\text{COOH}$: Pyruvic acid は単なる aldehyde や ketone よりも激しく、mercaptane と反応して常に先ず単なる附加化合物が生ずるが、之は加熱又は水、アルカリによつて再び容易に分解する⁽³⁾。Pyruvic acid 4.4 g に methylmercaptane 5 g 加えると直ちに反応して白色結晶を生じた。この結晶は水、アルコールに易溶。デシケーター中で乾燥中分解し去る。臭は 1,1-di(methylmercapto)-ethane と 2,2-di(methylmercapto)-butane と混合したような臭である。

以上の methylmercaptal 類は総て未だ文献上にない物質である。

[II] Ethylmercaptal

(9) 1,1-di(ethylmercapto)-ethane $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$: Acetaldehyde 2.28 g と ethylmercaptane 6.2 g より mercaptal 5.2 g (70%) を得。(1) と同様の漬物臭で稀薄な時醬油香をひきたてる。bp. 74°/20 mm. (文献⁽⁴⁾⁽⁵⁾に一致)。

(10) 1,1-di(ethylmercapto)-isopentane $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$: Isovaleraldehyde 4.3 g と

ethylmercaptane 6.2 g より mercaptal 6.4 g (66.6%) を得. と殆ど同臭. bp. 110~111°/15 mm.

Anal. Found: C, 56.76, 56.46. H, 10.38, 10.39. Calcd. for $C_9H_{20}S_2$: C, 56.25. H, 10.42.

(11) 2-(bis-ethylmercapto)-methyl-furan $\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$: Furfural 3 g と ethylmercaptane 4.2 g より 4.3 g (68%) の mercaptal を得. bp. 135°/17 mm. 臭は (6) に類似.

Anal. Found: C, 53.78, 53.56. H, 6.97, 6.75. Calcd. for $C_9H_{14}S_2O$: C, 53.47. H, 6.93.

[III] Thioglycol の mercaptal

(12) 1,1-bis(2-hydroxyethylmercapto)-ethane $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$: Thioglycol 1.5 g と acetaldehyde 0.5 g より mercaptal 0.7 g (38%) を得. bp. 63~65°/18 mm. 酸味を帯びたラッキョウ漬の臭.

(13) 1,1-bis(2-hydroxyethylmercapto)-isopentane $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$: Isovaleraldehyde 1.7 g と thioglycol 3.1 g より mercaptal 3.6 g (82.5%) を得. bp. 83°/14 mm. 悪臭であるが, 酵母自己消化臭に類似.

Anal. Found: C, 49.54, 49.53. H, 8.69, 8.81. Calcd. for $C_9H_{20}O_2S_2$: C, 48.21. H, 8.93.

(14) 2-(bis-2-hydroxyethylmercapto)-methylfrn $\text{CH}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ (?): Furfural 2.4 g と thioglycol 3.9 g より 常法により合成したが, 一定沸点を示さず. 80~110°/17 mm の間に殆ど全部溜出した. 悪臭.

[IV] Thioglycolic acid の mercaptal

(15) Ethylidene-dithioglycolic acid $\text{CH}_3\text{CH}:(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ (?): Acetaldehyde 0.5 g と thioglycolic acid 1.8 g より mercaptal 0.7 g (29.2%) を得た. bp. 104°. 悪臭. 形容し難い.

(16) Isopentylidene-dithioglycolic acid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ (?): Isovaleraldehyde 0.9 g と thioglycolic acid 1.9 g とより mercaptal を合成したが, 一定沸点を示さず. 70~110°/14 mm の間に殆ど全部溜出した. 悪臭.

(17) Furfurylidene-dithioglycolic acid $\text{CH}:(\text{SCH}_2\text{COOH})_2$ (?): Furfural 1.45 g と thioglycolic acid 2.75 g とより mercaptal を合成したが, 蒸溜の際重合して溜出殆ど不可能. 糠味噌の腐敗臭. 分析は総て京大農学部三井哲夫教授に依頼した. 茲に厚く感謝の意を表する.

- (1) 小幡, 山西: 農化, 24, 226 (1951).
- (2) 横塚保: 農化, 23, 200 (1949).
- (3) BAUMANN: *Ber.*, 18, 884 (1885).
- (4) Emil FROMM: *Ann.*, 253, 139 (1889).
- (5) W. REPPE and A. FREYTAG; *C. A.*, 36, 1958² (1942).
- (6) B. HOLMBERG; *C. A.*, 37, 85⁵ (1943).
- (7) R. S. SCHREIBER; *C. A.*, 37, 1129² (1943).
- (8) E. FROMM, A. FORSTER and B. V. SCHERSHEWITZ; *Ann.*, 394, 343 (1912).
- (9) T. C. WHITNER, Jr. and E. E. REID: *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 638 (1921).
- (10) 小幡, 山西: 農化, 24, 334 (1951).
- (11) 小幡, 山西: 農化, 24, 479 (1951).

Summary

We have synthesized sixteen kinds of mercaptals and two kinds of mercaptols. Eight of them are unknown substances. Odor of them are illustrated in Table 1