終りに臨み実験に協力された飯田一夫君に感謝する。

(本報告は昭和 35 年 7 月, 香料, テルペンおよび精油化学に関する討論会に発表した。)

(1) 倉岡藤一, 菅原志朗 : 日化, 79, 1162 (昭 33).	(4) B. Reichert, W. Darnis : <i>Arch. Pharm.</i> , 282, 100 (1944).
(2) 菅原志朗 : 本誌, 34, 666 (1960).	(5) A. Heller, O. Bauer : <i>J. Prakt. Chem.</i> , 65, 380 (1902).
(3) 市川信敏, 富樫英一 : 樟脳技協講, 14, 240 (昭 24).	

[農化 第 35 卷, 第 2 号, p. 95~98, 1961]

サフロールの誘導体に関する研究 (第 4 報)*

アセトアルデヒドとの反応生成物およびその誘導体について

菅 原 志 朗 (日本専売公社中央研究所)

昭和 35 年 8 月 3 日 受 理

緒 言

著者はサフロール同族体とアセトアルデヒドとの反応方法およびその反応成績を検討した結果, ホルムアルデヒドの場合と相異して Prins 反応生成物は得られなかったが, Baeyer 反応生成物としてホルムアルデヒドの場合と同様にジフェニルエタン誘導体 (I) を新たに得た。

またジヒドロサフロールとパラアルデヒドとは塩化亜鉛および塩酸の存在下にさらに塩酸ガスを通じ, 0° 以下で反応させれば Blanc-Quelet 反応生成物である 6-クロルエチルジヒドロサフロールを生じ, さらにこれを脱塩化水素すれば 6-ビニルジヒドロサフロール^(1,2)を生ずることはすでに知られているが, 著者は氷酢酸を溶媒としてサフロールの Blanc-Quelet 反応を行い, 新たに 6-クロルエチルサフロールを得, ついでサフロールおよびジヒドロサフロールのクロルエチル化合物から下図のような誘導体を合成した。

またイソサフロールとアセトアルデヒドとは前記ジヒドロサフロールの Blanc-Quelet 反応と同様な方法で反応すれば Prins 反応生成物である 4-(3',4'-メチレンジオキシフェニル)-2,5,6-トリメチル-1,3-ジオキサン⁽¹⁾ (VI) が 35% 収率で得られることもすでに知られているが, 著者はベンゼン溶媒中で濃塩酸と少量の硫酸とから

* Studies on the Saffrole Derivatives. Part IV. The Reaction Products of Acetaldehyde on Saffrole and these Derivatives.

By Shiro SUGAWARA (Central Research Institute, Japan Monopoly Corporation)

成る混液を使用して室温あるいは加熱反応を行い、容易にしかも 84% 収率で同一物を得た。この場合ベンゼンのかわりに氷酢酸を溶媒に使用するとホルムアルデヒドとの反応の場合と同様に種々の反応様式に基づく成績体が得られることを確かめた。

著者はこれらサフロール同族体とホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの反応生成物および反応誘導体のピレスロイドに対する殺虫共力試験を行ったうちで、イソサフロールとアセトアルデヒドの Prins 反応生成物 (VI) がイソサフロールとホルムアルデヒドの Prins 反応生成物と同様にピレスロイド共力剤として相当優秀であることを認めた。

実験および考察

1. 2,2-ジ-(6'-サフリール)-エタン (I) および 2,2-ジ-(6'-ジヒドロサフリール)-エタン (I') の合成

1) 実験方法 サフロールまたはジヒドロサフロール 32.4 g (0.2 モル)；氷酢酸 40.6 g およびパラアルデヒド 13.2 g (0.3 モル) の溶液を攪拌しながら反応温度 $0 \pm 3^\circ$ に保ちつつ硫酸 40.4 g と氷酢酸 32.8 g の溶液を 0.5 時間程で滴下し滴下後もなお 4 時間攪拌し、一夜冷所に放置後、反応油を多量のエーテルで捕取し、エーテル溶液は 10% 炭酸ソーダ、10% アンモニア水、飽和食塩水で充分洗滌後常法により処理して分留を行った。

2) 実験結果 サフロールからは b. p.₄ 200~244° の留分 16.0 g を得、長期放置により結晶化するのでメタノールから再結晶して m. p. 56~7° のジ-(6'-サフリール)エタン (I) を得た。分子量 (氷点降下法) ならびに元素分析した結果は下記の通りである。

分子量：実測値 351 (計算値 350.4)

元素分析：実測値 C 75.02, H 6.93%； $C_{22}H_{22}O_4$ としての計算値 C 75.40, H 6.33%。

なおこの結晶をラネーニッケルで室温で水素添加すれば 4 原子の水素を吸収し、後記のジヒドロサフロールの Baeyer 反応生成物と同一物を得た。

ジヒドロサフロールからは b. p.₃ 200~235° の留分 26.0 g を得、一夜放置により結晶化するのでエタノールから再結晶して m. p. 66~7° のジ-(6'-ジヒドロサフリール)-エタン (I') を得た。分子量 (氷点降下法) ならびに元素分析した結果は下記の通りである。

分子量：実測値 353 (計算値 354.4)

元素分析：実測値 C 74.70, H 7.60%； $C_{22}H_{26}O_4$ としての計算値 C 74.55, H 7.39%。

なお Baeyer 反応を行うさい、硫酸の量がホルムアルデヒドの反応のように少ない場合は未反応部が多く認められた。

2. 6-クロルエチルサフロール (II) および 6-クロルエチルジヒドロサフロール (II') の反応誘導体の合成

(1) 6-(1'-アセトキシ)-エチルサフロール (III) および 6-(1'-アセトキシ)-エチルジヒドロサフロール (III') の合成：上田⁽¹⁾の方法にほぼ準拠して行った。サフロールまたはジヒドロサフロール 32.4 g (0.2 モル)、氷酢酸 32.8 g、パラアルデヒド 13.2 g (0.3 モル) の溶液を攪拌しながら 0° 以下に保って濃塩酸 20 g および塩化亜鉛 8.1 g を加え、ついで反応温度 $-5 \sim 0^\circ$ に保って乾燥塩酸ガスを 4 時間導入して充分飽和させたのち、氷水を加えてさらに 30 分間攪拌を続けたのち反応物はエーテルに捕取し飽和食塩水で充分洗滌後、エーテル溶液は無水硫酸ソーダで乾燥エーテルを留去したのち、反応油に氷酢酸 30 g、無水酢酸ソーダ 15 g を加えて室温に 30 分間攪拌後さらに 60° に 30 分間攪拌を行ったのち減圧にて氷酢酸を出来るだけ留去し残留物はエーテルで捕取し常法により処理して分留を行った。

サフロールからは b. p.₄ 140~164° の留分 29.9 g (収率 60%) を得、再留して b. p.₄ 157~8°, d_4^{25} 1.1439, n_D^{25} 1.5264, M. R. 66.58 ($C_{14}H_{16}O_4F_4$ としての計算値 65.524) の 6-(1'-アセトキシ)-エチルサフロール (III) の油分を得た。ジヒドロサフロールからは b. p.₅ 150~170° の留分 30.5 g (収率 61%) を得、再留して b. p.₅ 158~160°, d_4^{25} 1.1134, n_D^{25} 1.5142, M. R. 67.61 ($C_{14}H_{18}O_4F_4$ としての計算値 65.991) の 6-(1'-アセトキシ)

-エチルジヒドロサフロール (Ⅲ') の油分を得た。

(2) 6-(1'-ヒドロキシ)-エチルサフロール (Ⅳ) および 6-(1'-ヒドロキシ)-エチルジヒドロサフロール (Ⅳ') の合成: 前記 (Ⅲ) または (Ⅲ') 25 g (0.1 モル) を 10% 酒精カリ溶液 100 cc で 1 時間加熱後アルコールを留去し残留物はエーテルで捕取常法により処理して分留を行い, (Ⅲ) からは b. p. 150~165° の留分 16.2 g (収率 79%) を得, 再留して b. p. 156~7°, d_4^{25} 1.1548, n_D^{25} 1.5501, M. R. 56.83 ($C_{12}H_{14}O_3F_4$ とし計算値 56.159) の 6-(1'-ヒドロキシ)-エチルサフロール (Ⅳ) を得た。

(Ⅲ') からは b. p. 145~152° の留分 18.2 g (収率 88%) を得, 再留して b. p. 148~9°, d_4^{25} 1.1240, n_D^{25} 1.5323, M. R. 57.36 ($C_{12}H_{16}O_4F_3$ とし計算値 56.626) の油分を得, これは長期放置により結晶化し, 石油エーテルから再結晶して m. p. 64~5° の結晶を得, 6-アセチルジヒドロサフロールを水素添加して得られる文献記載の 6-(1'-ヒドロキシ)-エチルジヒドロサフロール (Ⅳ')⁽³⁾ と混融するも融点降下せず, この結晶 10 g と氷酢酸 20 g の溶液を温度 40~50° に保ち攪拌しながら無水クロム酸 4.2 g と氷酢酸 20 g の溶液を滴下し一夜放置後エーテルで捕取常法により処理して分留を行い b. p. 145~150° の留分 5.3 g の結晶を得, アルコールから再結晶して m. p. 42~3° の文献記載⁽³⁾ の 6-アセチルジヒドロサフロール (Ⅴ) と混融するも融点降下を示さないところから (Ⅲ') のケン化生成物は 6-(1'-ヒドロキシ)-エチルジヒドロサフロール (Ⅳ') であることを確認した。

3. イソサフロールとアセトアルデヒドの Blanc-Quelet 反応生成物について

1) 実験方法 イソサフロール 41.0 g (0.25 モル), ベンゼンまたは氷酢酸 41.0 g, パラアルデヒド 27.5 g (0.62 モル) の溶液に濃塩酸および縮合剤を加え密栓して 4 時間振とう後さらに 30 分間 60° に加熱攪拌を行い, 反応油をエーテルで捕取し, 10% 炭酸ソーダ, 飽和食塩水で洗滌後, 常法により処理して分留を行った。

2) 実験結果 溶媒の種類, 塩酸の量および縮合剤の有無を検討した結果は第 1 表のとおりである。

第 1 表						b. p. 150~175° の留分は放置すれば結
溶 媒 (g)	塩 酸 (g)	縮 合 剤 の 種 類 (g)	量 (g)	b. p. 150~175° 留 分 (g)	Ⅵ の収率 (%)	晶化メタノールから再結すれば, m. p. 79 ~80° の文献記載の 4-(3',4'-メチレンジ オキシフェニル)-2,5,6-トリメチル-1,3-
ベンゼン 41.0	30	—	—	26.8	43	ジオキサン (Ⅳ) に一致した。
"	20	硫 酸	8	40.2	64	
"	30	"	2	52.5	84	
"	40	"	2	50.1	80	3) 考察 第 1 表で明らかなように小
"	—	塩酸カルシウム	10	34.7	56	田 ⁽¹⁾ らの報告にある 0° 以下で縮合剤, 塩
—	—	50% 硫 酸	20	27.8	44	酸ガスを用いる方法でなく単に塩酸のみで
氷 酢 酸 41.0	40	—	—	5.1	8	室温で反応を行なわしめても 44% 収率

(Ⅴ) では得られるが, 溶媒にベンゼン縮合剤に少量の硫酸を用いた場合はさらに (Ⅵ) の収率は向上した。しかし氷酢酸を溶媒に用いた場合は重合物が相当量得られ (Ⅵ) の収率は激減した。

4. 殺虫共力試験 以上合成したサフロール同族体とホルムアルデヒド, アセトアルデヒドの反応生成物およびその誘導体のアレスリンに対する殺虫共力試験を行った結果, アレスリンに対し 5 倍量の使用でその共力度は 4-(3',4'-メチレンジオキシフェニル)-5-メチル-1,3-ジオキサン 2.39 倍, 4-(3',4'-メチレンジオキシフェニル)-5-メチル-2,5,6-トリメチル-1,3-ジオキサン 2.87 倍を示し, ピペロニルブトキサイドの共力度 2.63 倍に比較し, 共力効果が優秀であることを認めた。

要 約

(1) サフロールおよびジヒドロサフロールとアセトアルデヒドとの反応において, 氷酢酸溶媒中濃硫酸を縮合剤として Beayer 反応を行い, Baeyer 反応生成物であるジフェニルエタン誘導体を得た。また新たにサフロールの Blanc-Quelet 反応を行い, 反応生成物である 6-クロルエチル誘導体から α -アセトキシエチルベンゼン, α -ヒドロキシエチルベンゼン誘導体などを合成した。

(2) イソサフロールとアセトアルデヒドの反応において, 溶媒として氷酢酸のかわりにベンゼンを, 縮合剤に塩酸を用い室温で反応させたところ, イソサフロールの Prins 反応生成物 4-(3',4'-メチレンジオキシフェニル)-2,5,6-トリメチル-1,3-ジオキサンを 84% 収率でしかも簡易に得る方法を見出した。

(3) イソサフロールの Prins 反応生成物 4-(3',4'-メチレンジオキシフェニル)-2,5,6-トリメチル-1,3-ジオキサンのアレスリンに対する殺虫共力効果はピペロニルブトキサイドよりも優秀であることを認めた。

終りに臨み実験に協力した飯田一夫君に感謝する。

(本報告は昭和 35 年 7 月, 香料, テルペンおよび精油化学に関する討論会に発表した。)

- (1) 上田卯三郎, 小田良平: 工化, 47, 565(昭19). (昭 23).
 (2) 北島正栄, 鐺木陽一: 樟脳技協講, 13, 114 (3) 土橋力太: 専売中研報, 61, 14 (昭 11).

〔農化 第 35 卷, 第 2 号, p. 98~102, 1961〕

清酒酵母の硫化水素発生現象 (第 3 報)*

システインからの硫化水素生成とメチオニン, パントテン酸の効果

小平了二**, 植村定治郎 (東北大学農学部)

昭和 35 年 8 月 4 日 受理

緒 言

さきにパントテン酸 (PaA と略) を必須的に要求する清酒酵母協会 6 号株について, PaA 不完全供与時の若い菌体が硫酸塩以外にシステイン (Cy と略) よりも著量に H_2S を生成し, メチオニン (Met と略) はこれら両者の H_2S 生成に対し抑制的效果のあることを認めた⁽¹⁾. よってさらに Cy よりの H_2S 生成系に対する Met の効果を精査し, また PaA の効果をも検討して両者に差異のあることを知ったが, そのほかに清酒醸造時の醪酵母の Cy 脱硫系についても調査したので, これらの成績をあわせてここに報告する。

実 験 方 法

供試酵母菌株: 既報⁽¹⁾と同じく協会 6 号株 (当研究室保存) を用いた。

培地並びに培養方法: 前報⁽¹⁾に準じた。

細胞懸濁液の調製: 前報⁽¹⁾に準じた。

反応混液の組成: 硫酸塩即ち硫安からの H_2S 生成を検索する場合は前報⁽¹⁾に準じたが, Cy よりの H_2S 生成をみる場合には, M/5 磷酸塩緩衝液 (pH 5.2) 1 ml, 葡萄糖 25 mg, L-Cy 塩酸塩 25 μ M とし, その他のアミノ酸の影響をみる際もそれぞれ 25 μ M に添加し, 上記細胞懸濁液 1 ml (4 mg 乾菌) 或いは後述の清酒醪酵母区分 1 ml を加えて全容を 5 ml となるよう調製した。

反応条件: 上述の反応混液を通常 30°, 3 時間放置して生成する H_2S を定量した。

H_2S の定量: 反応直後そのまま通気して H_2S を逸散させて集め, 前報に準じて Johnson 法⁽²⁾で H_2S を定量した。

清酒醪の酵母区分の調製: 「大平山」酒造場の昭和 34 酒造年度の清酒醪を留後 3, 5, 8, 14 日目にそれぞれ 100 g ずつ集め, 100 ml の滅菌水に懸濁し, よく振盪したのち滅菌ガーゼで濾過し, その濾液から 500 r.p.m., 1 分間の遠心処理の沈降物を除き, その上清の 1500 r.p.m., 5 分の遠心で得られる沈降区分を滅菌水で 3 回洗滌し, これを滅菌水に懸濁して 10 ml として清酒醪酵母区分の懸濁液とした。この方法は著者らの別報⁽³⁾に準じたものである。

醪酵母区分の生菌数の測定: 上述の醪酵母区分 1 ml を滅菌水で $10^7 \sim 10^8$ 倍に稀釈し, その 1 ml を麴汁寒天培地に加えて 30° で平板培養し, 48 時間後の出現集落数より酵母生菌数を求めた。

実 験 結 果 と 考 察

1. 酵母の生育時期と Cy からの H_2S 生成能 供試清酒酵母はさきに明らかにしたように, PaA 不完全供与時にその生育初期の菌体が硫酸塩より H_2S を最もよく生成するが, 前報⁽¹⁾で提出した作業仮説に従えばこの際の H_2S の基質としては Cy が考えられるので, Cy よりの H_2S 生成能も酵母の生育時期によりいかに差異があるかを検索した。即ち PaA 不完全供与時の諸種の生育時期, 即ち log phase の初期 (48 時間), その後期

* On the Production of Hydrogen Sulphide by Sake Yeast. Part III. Effect of L-Methionine or Pantothenic Acid upon Hydrogen Sulphide Production from the Added L-Cysteine by Sake Yeast. By Ryoji KODAIRA and Teijiro UEMURA (Faculty of Agriculture, Tohoku University)

** 現在旭化成工業株式会社技術研究所