Allomaltol 誘導体の合成*

川瀬 勝凡, 林 敬次郎

(美津濃株式会社精密化学部)

昭和 47 年 1 月 7 日 受理

Preparation of Allomaltols

(Synthesis of Maltol and the Related Compounds Part III)

By Katsuhiro KAWASE and Keijiro HAYASHI

Fine Chemicals Department, R. K. Mizuno Sporting Goods Co., Ltd.

Allomaltol (5-hydroxy-2-methyl- γ -pyrone, VI) which is an isomeric- γ -pyrone carrying the methyl group at the 6-position different from that of maltol, has been known to be of little significance as flavor-improver.

The present authors have discovered for the first place that homologous allomaltols which carry various alkyl or alkenyl groups at the 6-position have acquired much-improved aroma-qualities comparable with maltol itself and are practically applicable for improving and/or enhancing flavors wide variety of foods.

6-Alkyl-allomaltols (5-hydroxy-2-methyl-6-substituted- γ -pyrone, Va~d) were obtained easily by reduction of the hydroxylic intermediates which were derived from the reaction of kojic acid and aldehydes in the presence of sodium hydroxide.

6-Vinyl allomaltol (5-hydroxy-2-methyl-6-vinyl- γ -pyrone, VIII) was obtained by dehydration of the intermediate (VII).
(Received January 7, 1972)

γ -ピロン化合物であるマルトール (3-hydroxy-2-methyl- γ -pyrone) (Ib) およびエチルマルトール (3-hydroxy-2-ethyl- γ -pyrone) (Ic) は, 食品の香味改良剤として特に知られている。

従来, Ib の異性体であるアロマルトール (5-hydroxy-2-methyl- γ -pyrone) (VI) は, メチル基の結合位置の相違により香気がなく, 香料的に価値がないものとされていた。

著者らは, ほとんど香気のないピロメコン酸 (Ia) が, 特に HO 基に隣接する 2 位に置換基が導入⁽¹⁾されることによって, それぞれ特有な香気を生起することに着目し, 6-置換アロマルトール (V, VIII) の合成を試みた。さらに, それら生成物の香気について調べた。

著者らは, 麩酸 (II) よりアルキル化試剤としてアルデヒド化合物を反応させ, これを還元的に分解することにより, V を直接的に合成する方法を見出した (Fig. 1)。

すなわち, II の水酸化ナトリウム水溶液にアルデヒド化合物 (30% ホルマリン, 80% アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒドまたはブチルアルデヒド) を加えて加

Fig. 1. Synthesis of Allomaltol Derivatives.

* Maltol およびその関連化合物の合成 (第 3 報)。

Table I. Aroma of 6-Substituted-allomaltols

Compounds	Aroma
Allomaltol	—
Methyl allomaltol	maple sugar-like aroma
Ethyl allomaltol	strong and sweet sugar-like aroma
<i>n</i> -Propyl allomaltol	nut-like aroma
<i>n</i> -Butyl allomaltol	milk or sugar-like aroma
Vinyl allomaltol	sweet caramel or sugar-like aroma

温 (35~45°C) し, ついで III, IV を単離することなく, 亜鉛-塩酸で還元分解することにより, 反応生成物 (Va~d) を容易に得ることができた。

II とプロピオンアルデヒド, またはブチルアルデヒドとの反応では, 未反応の II をペーパークロマトグラフ法で追跡することにより, 完全に反応させることができたが, アセトアルデヒドとの反応では中間生成物, IIb の *R_f* 値が II とほとんど同じ値を示し, 反応終点の判定が困難であった。そこで, アルデヒドの副反応を制御する意味においてアセトアルデヒドを加温し, ガス体として徐々に反応液に導入したところ, 好収率で Vb を得ることができた。

次に, VI とアセトアルデヒドを同様に反応させ, その生成物 VII を脱水して, ビニールアロマルトール (5-hydroxy-2-methyl-6-vinyl- γ -pyrone) (VIII) を合成した。

得られた各生成物は, すぐれた香気を有することが判明し, それらは食品香料の原料として, その目的に応じて利用可能であり, 天然にはまだ見出されていない新しい物質である。Table I に, その香気をまとめて比較した。

実 験

5-Hydroxy-2,6-dimethyl- γ -pyrone, Va

麴酸 (14.2 g; 0.1 モル), 水酸化ナトリウム (4 g; 0.1 モル), 水 (100 ml) の混合液を 35°C で攪拌しながら, これに 30% ホルマリン (15 g; 0.15 モル) を滴下する。1 晩放置したのち, 塩酸で中和し, ついで亜鉛末 (26 g; 0.4 グラム原子) を加え, 濃塩酸 (80 ml) を 90°C で滴下する。未反応の亜鉛を濾別し, 濾液を 50% NaOH で pH 1.0 に調整したのち, 再び濾過する。その濾液を酢酸エチルで 5 回抽出することにより, Va を得る。アルコールから再結。mp 159~60°C (収率 65%)。

IR: $\nu_{\max}^{\text{nujol}}$ cm⁻¹ 1660 (C=O), 1610, 1580 (C=C)。

UV: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ 274. FeCl₃ による呈色, 青紫色。

分析値: C 59.79, H 5.85. 理論値, C₇H₈O₃; C 59.99, H 5.75.

5-Hydroxy-2-methyl-6-ethyl- γ -pyrone, Vb

II (14.2 g; 0.1 モル), 水酸化ナトリウム (4 g; 0.1 モル), 水 (100 ml) の混合液に, 80% アセトアルデヒド (8 g; 0.18 モル) を加温しながら徐々に導入して反応させる。

前記と同様に処理し, クロロホルムで抽出, イソプロピルアルコールで再結すると Vb を得る。13.9 g (収率 88%), mp 158~9°C, bp 251~2°C (80% アセトアルデヒドを滴下して反応させた Vb の収率は, 43.6~67% である)。

IR: $\nu_{\max}^{\text{nujol}}$ cm⁻¹ 1665 (C=O), 1620, 1580 (C=C)。

UV: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ 274. FeCl₃ による呈色, 青紫色。

分析値: C 62.05, H 6.81, 理論値, C₈H₁₀O₃; C 62.32, H 6.54.

5-Hydroxy-2-methyl-6-*n*-propyl- γ -pyrone, Vc

プロピオンアルデヒド (10.5 g; 0.18 モル) を滴下して同様に反応させ, クロロホルムで抽出, イソプロピルアルコールで再結すると Vc を得る。9.4 g (収率 55.2%), mp 121~2°C。

IR: $\nu_{\max}^{\text{nujol}}$ cm⁻¹ 1670 (C=O), 1620, 1580 (C=C)。

UV: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ 274. FeCl₃ による呈色, 青紫色。

分析値: C 64.15, H 7.45, 理論値, C₉H₁₂O₃; C 64.27, H 7.19.

5-Hydroxy-2-methyl-6-*n*-butyl- γ -pyrone, Vd

ブチルアルデヒド (13 g; 0.18 モル) を同様に反応させると, 15 g の Vd を得る。mp 83~4°C (収率 81.5%)。

IR: $\nu_{\max}^{\text{nujol}}$ cm⁻¹ 1670 (C=O), 1620, 1580 (C=C)。

UV: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ 276. FeCl₃ による呈色, 青紫色。

分析値: C 65.82, H 7.99, 理論値, C₁₀H₁₄O₃; C 65.91, H 7.74.

5-Hydroxyl-2-methyl- γ -pyrone, VI

(1) II を塩化チオニルで処理して得た α -クロル麴酸 (16 g; 0.1 モル) を酢酸 (70 ml) に溶解し, 亜鉛末 (13 g; 0.2 グラム原子) を 8 回に分けて投入する。反応後, 濾過し, 溶媒を留去, 酢酸エチルで抽出すると VI を得る。7 g (収率 56%), mp 164~5°C。

(2) II (71 g; 0.5 モル), 亜鉛末 (97.5 g; 1.5 グラム原子), 水 (150 ml) の混合液に, 90°C で濃塩酸 (256

ml) を滴下する。5 時間攪拌を続けたのち、吸引濾過する。濾液を 50% 水酸化ナトリウムで pH 1.0 に調整して、再び吸引濾過し、酢酸エチルで 5 回抽出すると VI を得る。イソプロピルアルコールで再結晶する。19 g (収率 30.1%)。

5-Hydroxy-2-methyl-6-(1-hydroxy ethyl)- γ -pyrone, VII

VI (1.26 g; 0.01 モル), 水酸化ナトリウム (0.4 g; 0.01 モル), 水 (5 ml) の混合液に 80% アセトアルデヒドを反応させ、1 晩放置したのち、10% 塩酸で中和し、酢酸エチルで抽出すると、VII (1.4 g; 収率 82.5%) を得る。

5-Hydroxy-2-methyl-6-vinyl- γ -pyrone, VIII

VII (1.0 g; 0.006 モル), *p*-トルエンスルホン酸 (0.2 g) のトルエン溶液 (50 ml) を 11 時間還流することにより、規定量の水を分離する。溶媒を留去し、残留物を減

圧下 (25 mmHg) で昇華すると VIII を得る。イソプロピルアルコールで再結晶する。0.1 g (収率 11%), mp 145~6°C.

IR: $\nu_{\max}^{\text{nujol}}$ cm^{-1} 1665 (C=O), 1620, 1590 (C=C), 1000, 920 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

UV: $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ 305. FeCl_3 による呈色, 青紫色.

終りに、ご指導を賜った京都大学化学研究所井上雄三先生、大阪府立大学農学部上田博夫教授、ならびに実験に際し種々便宜をはかれた甲南化工株式会社に深謝します。

なお、本報告の要約は昭和 45 年 9 月、日本化学会「香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会」において報告した。

(1) 川瀬勝凡, 林敬次郎: 農化, **46**, 335 (1972).