4-ピロン誘導体の合成研究 Maltol の新合成法

中西和夫, 長尾 稔, 岡田光三

藤沢薬品工業株式会社中央研究所¹⁾

Synthesis of 4-Pyrone Derivatives. A New Synthetic Method of Maltol

KAZUO NAKANISHI, MINORU NAGAO and KOZO OKADA

Research Laboratories, Fujisawa Pharmaceutical Co., Ltd.¹⁾

(Received February 5, 1968)

We describe a new method of synthesis of 2-alkyl-2,3-dihydro-4-pyrones (X) by cyclization of 1,1,5-trialkoxo-3-alkanone (IV).

(IV) was synthesized from 1-chloro-1,4-hexadien-3-one (III) with alcohols. By oxidation of 2,3-dihydro-2-methyl-4-pyrone (Xa), 3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone (maltol) (I) was obtained.

Maltol は 1894 年 Brand により焼麦芽より最初に分離, 命名され, その後針葉樹, 穀類など広く植物界に存在することが見出された香気を有する化合物で, 調合香料や食品の香りの増進剤として利用されている。

1947 年 Spielman 等²⁾ はアセトンとシュウ酸エチルより出発し, 中間体 pyromeconic acid に Mannich 反応, ついで還元を行ない maltol を合成, その構造が 3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone (I) であることを確定した。最近 pyromeconic acid がコウジ酸より化学的方法^{3,4)} あるいは微生物的方法⁵⁾ により comenic acid を経て高収率で得られることが見出され, さらに Mannich 反応および還元法も改良法が報告されている。^{3,6)}

著者等は新しいピロン環への閉環反応を含む別途合成法により I を合成したので報告する。すなわちクロトン酸より出発して 1-chloro-1,4-hexadien-3-one (IIIa), 1,1,5-trialkoxo-3-hexanone (IVa, c) を経て 2,3-dihydro-2-methyl-4-pyrone (Xa) を合成し, ついで Xa の酸化により目的の I を得た。またそのエチル同族体への閉環反応も行なった。

β -Chlorovinyl ketone の中 1-chloro-1,4-hexadien-3-one (IIIa) はすでに Kochetkov 等⁷⁾ により合成されており, crotonoyl chloride に塩化アルミニウムの存在下アセチレンを反応させて得られる。同様に 2-pentenoyl chloride より 1-chloro-1,4-heptadien-3-one (IIIb) も合成した。

β -Chlorovinyl ketone にアルカリの存在下アルコールを反応させると β -ketoaldehyde の acetal が得られることが知られている。^{9,10)} これに準じて acetal (V) を得る目的で IIIa にアルコラート存在下メタノールを反応

1) Location: *Kashima-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.*

2) M.A. Spielman, M. Freifelder, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2908 (1947).

3) R.L. Miller, B.E. Tate, R.P. Allingham, H. Rutner, Belg. Patent 625114 (1963) [*C.A.*, **60**, 10651 (1964)].

4) a) C.R. Stephen Jr., B.E. Tate, R.P. Allingham, Belg. Patent 651427 (1965) [*C.A.*, **64**, 9688 (1966)];

b) J.P. Easterly, H.E. Hennis, U.S. Patent 3152148 (1964) [*C.A.*, **62**, 530 (1965)]; c) 榎本五男, 鷲野乾, 藤井吉太郎, 辰巳忠次, 農化, **41**, 317 (1967).

5) a) I. Ichimoto, K. Fujii, F. Sekido, S. Nonomura, C. Tatsumi, *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)*, **29**, 99 (1965);

b) 榎本五男, 藤井吉太郎, 内田慎輔, 野々村誠一, 辰巳忠次, 日本農芸化学会 昭和 40 年度大会講演要旨集, 1965, p. 58.

6) a) I. Ichimoto, H. Ueda, C. Tatsumi, *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)*, **29**, 94 (1965); b) I. Ichimoto, K. Fujii, C. Tatsumi, *ibid.*, **29**, 325 (1965).

7) N.K. Kochetkov, A. Ya. Khorlin, B.P. Gottikh, A.N. Nesmeyanov, *Izv. Acad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1956**, 1053 [*C.A.*, **51**, 5065 (1957)].

8) Auers, *Ann.*, **432**, 64 (1923).

9) A.N. Nesmeyanov, N.K. Kochetkov, M.I. Rybinskaya, *Izv. Acad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1951**, 395 [*C.A.*, **46**, 3007 (1952)].

10) J. Nells, U.S. Patent, 2091373 (1937) [*C.A.*, **31**, 7444 (1937)].

Chart 1

させ bp 93° (7 mm Hg) の油状物を得た. このものは次の反応で目的の Xa を生成するけれども元素分析値は最初予期した V あるいは VI に一致しない. そして赤外線吸収 (IR) および紫外線吸収 (UV) スペクトルは飽和ケトンの存在を示し, もう 1 分子のメタノールが付加した形 IVa を考えると分析値も一致する. IVa のエチル同族体 (IVc) は文献既知で Bower 等¹¹⁾ は propenyl ethynyl ketone (XIV) にアルコール存在下エタノール

を付加させることによって合成しており, もう一つの二重結合にもアルコールが容易に付加するものと考えられる, そこで IIIa を同様にエタノールと処理して文献値の沸点に近い ethyl acetal (IVc) に元素分析値の一致する物質を得た. また同様にして IIIb より IVb も合成した. これらの化合物の核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは Table I のごとくいずれもオレフィンプロトンは存在せず, 3 個のアルコキシ基に相当するプロトンが存在しそれぞれの構造が IVa, b, c であることを確認した.

なおそれぞれの化合物はいずれも 4 位のメチレンプロトンのおのおのが異なるケミカルシフトを示し ABX 型に分裂している. これは隣接位の不斉の影響でメチレンプロトンのおのおのが不等価になったものと考えられ

Chart 2

11) K. Bowden, E.A. Braude, E.R.H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1946, 945.

TABLE I. Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Compounds IVa, b, c and XV
 Chemical Shifts (τ -Value) in CCl_4

Compd. Position of H	IVa	IVc	IVb	XV
a			9.01 (3H, t)	
b	8.88 (3H, d)	8.87 (3H, t)	8.51 (2H, qui)	8.90 (3H, d)
c		8.88 (3H, t)		
d		8.84 (6H, t)		
e	{ 7.60 (1H, q) 7.45 (1H, q)	{ 7.69 (1H, q) 7.29 (1H, q)	{ 7.67 (1H, q) 7.28 (1H, q)	{ 7.73 (1H, q) 7.37 (1H, q)
f	7.40 (2H, d)	7.36 (2H, d)	7.33 (2H, d)	
g	6.75 (3H, s)	6.16 (2H, q)	6.70 (3H, s)	6.69 (3H, s)
h	{ 6.71 (6H, s)	{ 6.42 (2H, q) 6.46 (2H, q)	6.70 (6H, s)	6.36 (3H, s)
i	6.30 (1H, sex)	6.17 (1H, sex)	6.43 (1H, qui)	6.25 (1H, sex)
j	5.30 (1H, t)	5.17 (1H, t)	5.28 (1H, t)	

s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, qui: quintet, sex: sextet

る。モデル化合物として methyl 3-methoxybutyrate (XV) を合成し¹²⁾ 比較したところきわめて近似のスペクトルを示した。IVc の場合この外に acetal ethoxy 基のメチレンプロトンもおのおののケミカルシフトを異にし 2 組の quartet を示す。同様な例は acetal (XVIII) に知られている。¹³⁾

Acetal 類は上記の方法の外にカセイアルカリ、炭酸アルカリ、アルカリ金属リン酸塩、硝酸銀、硝酸鉛などの重金属塩、あるいはピリジンなど有機塩基の存在下 III にアルコール類を反応させることによって合成するこ

Chart 3

12) W. von E. Doering, R.W. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2997 (1952).

13) Varian Associates, "NMR Spectra Catalog," No. 143.

とができたが、脱塩酸剤として重金属塩類を用いた場合収率をもっとも良好であった。

つぎに IVa をいったん酸で処理して遊離アルデヒドとした後、リン酸による flavanone への閉環法¹⁴⁾ (Chart 3) と類似の方法で dihydro-4-pyrone への閉環反応を試みた。まず IVa を希塩酸と処理したが目的のアルデヒド (VIIa) に元素分析値の一致するものは得られなかった。

つぎに IVa を直接リン酸と数分間加熱したところ脱アルコールと閉環が同時に起こって目的物 Xa に元素分析値の一致する物質を得た。IR, UV, NMR スペクトルにより目的の 2,3-dihydro-2-methyl-4-pyrone であることを確認した。閉環反応に用いるリン酸の濃度は 85% が最適で、また硫酸を用いても閉環反応は進行し、同様にしてエチル同族体 (Xb) も合成した。

なお acetal を経由せずに IIIa をカセイアルカリで処理後、中間体を単離せずにリン酸と加熱して直接 Xa に閉環させることもできた。また IIIa を無水酢酸、氷酢酸および酢酸ナトリウムの混合物と処理すると acetoxyl 体の混合物 (VIII+IX) と考えられる油状物が得られるが、単一物への分離が困難であったので未確認のままリン酸と加熱して閉環生成物 Xa を得ることもできた。

さて maltol は diketone (I') のエノール型 (I) と考えられるのでここに得た Xa を酸化して α -diketone に導けば目的を達するはずである。他の環状化合物において α -diketone の合成法としてつぎのごとき方法が用いられている。すなわち flavanone 類に塩酸存在下亜硝酸アルキルを作用させてイソニトロソ化し酸で加水分解すれば flavanol 類が得られ¹⁵⁾ (Chart 3), また二酸化ゼレンによる酸化の例は多数知られている。¹⁶⁾ その他鎖状 α -dicarbonyl 化合物の合成法として ketone の α 位をハロゲン化し dimethyl sulfoxide で酸化する方法が報告されている。¹⁷⁾

そこでまず Xa にエタノール中塩酸の存在下亜硝酸アルキルを反応させてイソニトロソ体 (XI) と考えられる油状物を得た。これを酸で加水分解したところ目的の I に元素分析値の一致する mp 158—159° の結晶が得られた。混融, IR および NMR スペクトルにより I であることを確認した。

また Xa を水性エタノールあるいは水性ジオキサン中二酸化ゼレンにより酸化しても目的の I を得ることができた。

TABLE II. Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Compounds I, Xa and XIII
Chemical Shifts (τ -Value)

	Xa in CCl ₄	I in CDCl ₃	XIII in CCl ₄
a	8.57 (3H, d)	7.36 (3H, s)	8.52 (3H, d)
b	7.62 (2H, d)	5.2—5.6 (1H, b)	7.41 (1H, d)
c	5.45 (1H, m)	3.57 (1H, d)	7.39 (1H, d)
d	4.73 (1H, d)	2.29 (1H, d)	5.30 (1H, m)
e	2.66 (1H, d)		2.40 (1H, s)
	$J_{ac}=6.5$ cps $J_{be}=8.5$ cps $J_{de}=6.0$ cps	$J_{cd}=6.0$ cps	$J_{ad}=6.5$ cps $J_{bd}=10$ cps $J_{cd}=7.5$ cps

s: singlet, d: doublet, m: multiplet, b: broad

14) a) 中沢浩一, 松浦 信, 薬誌, **75**, 469 (1955); b) 松浦 信, 薬誌, **77**, 296 (1957).

15) a) St. v. Kostanecki, V. Lampe, *Ber.*, **37**, 773 (1904); b) L.R. Row, J.R. Sesadri, *Proc. Indian Akad. Sci.*, **21A**, 130 (1945) [*C.A.*, **40**, 1832 (1946)].

16) I.K. Korobitsyna, Yu K. Yur'ev, O.I. Nefedova, *Z. Obshch. Khim.*, **24**, 188 (1954) [*C.A.*, **49**, 3197 (1955)]; b) I.N. Nazarov, I.V. Torgov, *Z. Obshch. Khim.*, **19**, 1766 (1949) [*C.A.*, **44**, 8905 (1950)].

17) N. Kornblum, J.W. Powers, G.T. Anderson, W.J. Jones, H.O. Larson, O. Levand, W.M. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6562 (1957).

第三の方法として Xa のケトンの隣りのメチレン基をブロム化して XII としついで dimethyl sulfoxide で酸化して I に導く目的で Xa のブロム化を試みた. Tetrahydro-4-pyrone のブロム化の例¹⁸⁾ にしたがって N-bromosuccinimide によりブロム化しモノブロム体に元素分析値の一致する結晶を得た. しかし NMR スペクトルではカルボニルの隣りのオレフィンプロトンが消失し, メチレンプロトンが 2 つ共残存しており, ブロムは予期した 3 位でなく 5 位に置換し 5-bromo-2,3-dihydro-2-methyl-4-pyrone (XIII) が生成したものと結論される.

実 験 の 部

1-Chloro-1,4-heptadien-3-one (IIIb) ジクロロエタン 250 ml に無水 AlCl_3 60 g を懸濁, pentenoyl chloride¹⁹⁾ 50 g を 0° 以下で滴下, アセチレンを 5° で 2 hr さらに室温で 4 hr 通じる. 反応物を氷水中に注ぎ, ジクロロエタン層を分取, NaHCO_3 水溶液で洗浄, 水洗, MgSO_4 乾燥, 溶媒留去, 減圧蒸留, bp $73-74^\circ$ (3 mmHg) の IIIb 18.2 g (29.8%) を得る. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1660; $\nu_{\text{C=C}}$ 1620, 1580; $\delta_{\text{C-H}}$ 970, 933.

1,1,5-Trimethoxy-3-hexanone (IVa) a) 1-Chloro-1,4-hexadien-3-one (IIIa) 6.3 g を MeOH 6.5 ml に溶解, NaOMe 2.9 g を MeOH 25 ml に溶解した液を $-10-5^\circ$ で攪拌しながら滴下, さらに 2 hr 攪拌, MeOH を減圧留去, 残渣を氷水中に注ぎベンゼン抽出, 水洗, MgSO_4 乾燥, 溶媒留去, bp 93° (7 mmHg) の IVa 3.8 g (41.9%) を得る. Anal. Calcd. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_4$: C, 56.82; H, 9.54. Found: C, 56.48; H, 9.30. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1715; $\nu_{\text{C-O}}$ 1120. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ): 224 (3070). NMR: Table I.

b) IIIa 12.6 g を MeOH 15 ml に溶解, NaOH 4.4 g を MeOH 50 ml に溶解した液を $-10-5^\circ$ で攪拌しながら滴下, さらに 2 hr 攪拌, 以下 a) と同様に処理し 10.6 g (57.7%) の IVa を得る.

c) MeOH 200 ml に AgNO_3 31.0 g を懸濁し, IIIa 20.0 g を加え室温で 8 hr 攪拌, AgNO_3 は徐々に溶解反応し AgCl の沈殿を生ずる. KOH 11 g を溶解した MeOH 50 ml を加え生成した褐色沈殿を濾去, MeOH を減圧留去, 以下 a) と同様に処理し 18.2 g (62.5%) の IVa を得る.

d) MeOH 200 ml に $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 31.0 g を懸濁し, IIIa 20.0 g を加え 40° で 8 hr 攪拌, 生成した沈殿を濾去, MeOH を減圧留去, 以下 a) と同様に処理し 21.7 g (75.6%) の IVa を得る.

e) ピリジン 2 ml および MeOH 30 ml 中に IIIa 5.2 g を加え室温で 10 hr 攪拌, 反応物を氷水中に注ぎ以下 a) と同様に処理し 3.0 g (39.6%) の IVa を得る.

1,1,5-Triethoxy-3-hexanone (IVc) a) IIIa 11.8 g を EtOH 20 ml に溶解, NaOH 5.5 g を EtOH 60 ml に溶解した液を -5° で攪拌下滴下, さらに 1 hr 攪拌後氷水中に注ぎベンゼン抽出, 水洗, MgSO_4 乾燥, ベンゼンを留去, 減圧蒸留, bp 70° (0.15 mmHg) の IVc 5.9 g (28.1%) を得る. Anal. Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 62.04; H, 10.41. Found: C, 62.17; H, 9.69. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1715; $\nu_{\text{C-O}}$ 1120. NMR: Table I.

b) IIIa 5.0 g を abs. EtOH 5 ml に溶解, NaOEt 3.0 g を含む abs. EtOH 60 ml を -5° 以下で攪拌しながら滴下, 反応物を氷水中に注ぎ, 以下 a) と同様に処理し 2.0 g (22.5%) の IVc を得る.

1,1,5-Trimethoxy-3-heptanone (IVb) MeOH 170 ml に AgNO_3 23.0 g を懸濁し, IIIb 17.0 g を攪拌しながら滴下, 室温で 10 hr 攪拌後生成した沈殿を濾去, MeOH を減圧留去し残留物を氷水中に注ぎベンゼン抽出, dil. NaOH で洗浄, 水洗, MgSO_4 乾燥, ベンゼンを留去, 減圧蒸留し bp 95° (5 mmHg) の IVb 12.3 g (51.2%) を得る. Anal. Calcd. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$: C, 58.80; H, 9.87. Found: C, 58.69; H, 9.28. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1710, $\nu_{\text{C-O}}$ 1120. NMR: Table I.

1-Chloro-1,4-hexadien-3-one (IIIa) の Acetoxy 化 IIIa 28.6 g, Ac_2O 51 ml, AcONa 36 g および AcOH 93 ml の混合物を $70-80^\circ$ で 20 hr 加熱, 反応物を氷水中に注ぎ NH_4OH で中和, エーテル抽出, 水洗, MgSO_4 乾燥, エーテル留去, 減圧蒸留し bp $90-120^\circ$ (0.3 mmHg) の油状物 2.7 g を得る. VIII および IX の混合物と推定される. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1768, 1725, 1675; $\nu_{\text{C=C}}$ 1640; $\nu_{\text{C-O}}$ 1240, 1120; $\delta_{\text{C-H}}$ 970.

2,3-Dihydro-2-methyl-4-pyrone (Xa) a) IVa より i) IVa 7.0 g を 85% H_3PO_4 70 ml に溶解, 80° で 5 min 加熱後ただちに氷水中に加え NH_4OH で中和, エーテル抽出, MgSO_4 乾燥, エーテル留去, 減圧蒸留し bp 50° (5 mmHg) の Xa 2.4 g (58.2%) を得る. Anal. Calcd. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$: C, 64.27; H, 7.19; O, 28.54. Found: C, 63.95; H, 6.95; O, 28.54. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ 1675; $\nu_{\text{C=C}}$ 1593; $\nu_{\text{C-O}}$ 1225. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (ϵ): 260 (7740). NMR: Table II.

ii) IVa 10 g を 80% H_2SO_4 100 ml と 80° , 5 min 加熱後ただちに氷水中に加え, 以下 i) と同様に処理し 1.9 g (32.2%) の Xa を得る.

b) IVc より IVc 5.9 g, 85% H_3PO_4 60 ml より a) i) と同様に反応および処理して 1.1 g (38.6%) の Xa min. を得る.

c) IIIa の acetoxy 化生成物より 前記 IIIa の acetoxy 化生成物 13.7 g を 85% H_3PO_4 140 ml と 80° , 5 加熱, 以下 a) i) と同様に処理し 3.3 g の Xa を得る.

18) E. Sorkin, W. Krähenbühl, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 65 (1948).

d) IIIa より i) IIIa 10 g をジオキサン 20 ml に溶解, 20% KOH 25.4 ml を激しく攪拌しながら約 3 hr で加える. ついで 85% H_3PO_4 100 ml を加え 80°, 5 min 加熱後 a) i) と同様処理し 1.0 g の Xa を得る.

ii) AgNO_3 40 g および MeOH 400 ml に IIIa 27.1 g を加え室温で 8 hr 攪拌, 生成した沈殿を濾去, MeOH を減圧留去, 残留物に 85% H_3PO_4 200 ml を加え 80°, 5 min 加熱, 以下 a) i) と同様処理し 7.7 g (33.1%) の Xa を得る.

iii) $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 22.5 g を MeOH 160 ml に溶解, IIIa 13.3 g を加え 50°, 8 hr 攪拌後沈殿を濾去, MeOH を留去し 85% H_3PO_4 150 ml を加え 80°, 5 min 加熱, 以下 a) i) と同様処理し 3.9 g (34.5%) の Xa を得る.

2-Ethyl-2,3-dihydro-4-pyrone (Xb) 85% H_2SO_4 120 ml を 80° に加熱攪拌しながら IVb 12.3 g を加え 5 min 反応後ただちに氷水 300 g 中に加える. NH_4OH で pH 5 としエーテル抽出, 水洗, MgSO_4 乾燥, エーテル留去, 減圧蒸留し bp 68° (5 mmHg) の Xb 3.6 g (47.4%) を得る. *Anal.* Calcd. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$: C, 66.64; H, 7.99; O, 25.37. Found: C, 65.64; H, 7.84; O, 24.25. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1680; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1598; $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 1222.

3-Hydroxy-2-methyl-4-pyrone (Maltol) (I) a) Conc. HCl 5.2 ml および EtOH 200 ml を 70° に加熱攪拌し, 亜硝酸エチルガス (約 11.5 g) を通じながら Xa 3.4 g を EtOH 20 ml に溶解した液を滴下する. 5 hr 加熱還流を続けた後反応液を conc. NaOH で pH 5 とし析出物を濾去, 減圧濃縮, 残留物を CHCl_3 抽出, Na_2SO_4 乾燥, CHCl_3 留去, 減圧蒸留すると bp 83° (0.5 mmHg) の油状物と昇華物の結晶 0.6 g を得る. 結晶は昇華またはベンゼンより再結晶を行ない mp 158—159° の I を得る. *Anal.* Calcd. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$: C, 57.14; H, 4.80; O, 38.06. Found: C, 57.00; H, 4.91; O, 37.83. IR (Nujol) cm^{-1} : $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 3250; $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1655; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1610; $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 1256; $\delta_{\text{O}-\text{H}}$ 1200. NMR: Table II.

b) Conc. HCl 5.2 ml および EtOH 200 ml を 70° に加熱攪拌しながら Xa 3.4 g を EtOH 20 ml に溶解した液と亜硝酸イソペンチル 17.8 g を同時に滴下, さらに 5 hr 加熱還流を行ない, 以下 a) と同様に処理し 0.4 g の I を得る.

c) Xa 3.4 g, 二酸化ゼレン 3.4 g, EtOH 20 ml および H_2O 10 ml を 12 hr 加熱還流, 生成した沈殿を濾去, 減圧濃縮, 以下 a) と同様処理し mp 156—158° の結晶 0.2 g を得 a) で得た I と混融同定した.

d) Xa 3.4 g, 二酸化ゼレン 3.4 g, ジオキサン 20 ml および H_2O 10 ml を水浴上 9 hr 加熱, 以下 c) と同様処理し I 0.25 g を得る.

5-Bromo-2,3-dihydro-2-methyl-4-pyrone (XIII) Xa 3.4 g および NBS 5.4 g を CCl_4 15 ml 中 30 min 加熱還流後冷却, 不溶物を濾去, 溶媒留去, 減圧蒸留し bp 78—90° (0.25 mmHg) の留分 3.4 g を得る. 再蒸留し bp 88—89° (0.6 mmHg), mp 54—57° の XIII を得る. *Anal.* Calcd. $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$: C, 37.73; H, 3.69; Br, 41.83. Found: C, 37.75; H, 3.91; Br, 40.92. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1680; $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1580; $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 1260. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ): 233 (2130), 280 (5110). NMR: Table II.

謝辞 本研究に当たり御指導, 御鞭撻を頂いた当社中央研究所長 小原正郎博士, 適切なる御助言を賜った菅澤重彦博士に深謝します. また元素分析および各種スペクトルを測定された当研究所分析室の方々に感謝します.