

Isovaleraldehyde に関連ある食品香気の合成的研究

Synthetic studies on aroma of foods concerning isovaleraldehyde

山西 貞, 三雲 泰子, 小幡 弥太郎*
(Tei Yamanishi, Yasuko Mikumo and Yataro Obata*)

Laboratory of Food-Chemistry, Faculty of Home Economics,
Ochanomizu University, Tokyo

Summary

Beans are food of high protein-content, and include some amount of leucine.

When beans are heated or fermented, leucine changes into isovaleraldehyde under the presence of sugars. Isovaleraldehyde has a strong sweet aroma. It is considered that isovaleraldehyde thus produced react with alcohols, aldehydes and thiols in foods, consequently various kinds of flavoring substances are formed, and they will play an important role as the aroma of foods.

Therefore we have synthesized various kinds of acetals, aldol-condensation products and mercaptals of isovaleraldehyde, and tested for their aroma.

The aroma of these compounds are as follows.

- (I) Acetal with
 - (1) methanol; somewhat peppermint-like and refreshing aroma.
 - (2) ethanol; fruity aroma, but when dilute, it resembles aroma of unrefined soy.
 - (3) *n*-butanol; weak fruity aroma.
 - (4) isoamylalcohol; weak fruity aroma.
 - (5) γ -methylmercaptopropylalcohol; boiled soy-like aroma.
 - (6) formisovaleraldol; sweet aroma and somewhat resembles aroma of soy.
- (II) Aldol condensation product with
 - (7) formaldehyde; grassy odor.
 - (8) acetone; refreshing and somewhat coumarin-like aroma.
 - (9) furfural; unrefined soy-like aroma.
 - (10) isovaleraldehyde; sweet fruity and somewhat terpene-like aroma.
 - (11) β -methylmercaptopropionaldehyde; strong smell of unrefined soy.
 - (12) acetic acid; strong sweat-like odor.
 - (13) pyruvic acid; somewhat soy-like aroma.
- (III) Mercaptal with
 - (14) methylmercaptan; Japanese pickle-like aroma.
 - (15) ethylmercaptan; resembles to (14)

* 小幡 弥太郎 (北大農学部教授)

- (16) thioglycol; autolyzed yeast-like odor.
 (17) thioglycolic acid; an offensive odor.
 (18) furylmercaptan; mild coffee-like aroma, better than furylmercaptan.

緒 言

食品中蛋白質含量の高いもの、殊に荳類には leucine がかなり多く含まれている。食品加工中、leucine は糖との共存下に於いて加熱或は醗酵により isovaleraldehyde になる^{(1),(2)}。Isovaleraldehyde はそれ自身でも強い甘い香を有するが、共存する各種のアルコール、アルデヒド、或はチオール等と反応して種々の有香化合物を生成し、食品香気構成上重要な役割を演じていると考えられる。実際に醤油香気中には isovaleraldehyde diethyl acetal の存在が認められており⁽³⁾、又自然界に於ても植物精油成分の生成される場合、isovaleraldehyde が共存する糖類によつて isovaleric acid や isoamylalcohol を生じ、leucine の存在下にはこれらの物質の他に aldol 縮合物である $C_{10}H_{18}O$ なる不飽和化合物を生じ、植物の匂いの成分となつていることが知られている⁽⁴⁾。

そこで我々は isovaleraldehyde と食品中に存在の可能な各種のアルコール類、カーボニル化合物、酸類及びチオール類との反応生成物を合成し、leucine を含む食品の加工の際如何なる香気物質が生成されるかを合成的に検討し、且之等合成物質の食品香料への利用に資する目的を以てこの研究を行つた。

実 験 の 部

I. Isovaleraldehyde の合成

Isoamylalcohol (市販一級品を精溜し、bp. 130°C の部を使用) 200g を油浴上に加熱しつつ、重クロム酸ソーダ 114g、濃硫酸 148g 及び水 350cc より成るクロム硫酸混液を滴加し、得られた溜出液を分溜精製す。bp. 92~93°C の部を集めた。

酸化剤の量及び反応時間と収量との関係は Table 1 の通りであつた。

Table 1. Relation between yields of isovaleraldehyde and condition of oxidation

Amount of chromic acid mixture	Temperatur of oil bath	Duration of dropping	Time of heating after dropping	Yield
	°C	min.	min.	%
Amount above mentioned (1)	114	40	20	18.2
(1) × 1.5	110	60	20	25.2
(1) × 1.3	115	60	30	24.1
(1)	125	30	15	26.0

II. Acetal の合成

一般に acetal は次の如く合成する。

1% HCl ガスを吸収させた alcohol 類に、用いた alcohol の 1/3.8 mol. に相当する isovaleraldehyde を滴加し、振盪すると発熱し反応する。反応終了後無水炭酸カリで中和と同時に乾燥し、之を蒸溜する。

(1) Methanol との acetal

(Isovaleraldehyde dimethylacetal $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{OCH}_3)_2$)

無水 methanol 30g に乾燥 HCl ガス 0.3g を溶解させ、之に isovaleraldehyde 20g を滴加し、振盪する。直ちに発熱す。23hrs. 後、飽和炭酸カリ溶液を滴下し、HCl を中和する。中和後水を加え、洗い、生じた KCl を除去する。水層はエーテル抽出し、先に分離した油層と合し、無水炭酸カリを加え脱水する。後、エーテル溜去、精溜する。

bp. 125—127°C

収量 10.1g (33%)

非常に爽やかな甘い香で薄荷又は樟脳様の香気も感ずる。

(2) Ethanol との acetal

(Isovaleraldehyde diethyl acetal $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)

(1) と全く同様にして ethanol 41g, isovaleraldehyde 20g より 10.3g (27.5%) の acetal を得た。 bp. 158°C

甘い果実様の香であるが、稀薄に空気中に拡散する時は醤油もろみ様の匂に感じられる。

(3) *n*-Butanol との acetal

(Isovaleraldehyde dibutyl acetal $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)

n-Butanol 66.8g, isovaleraldehyde 20g より全く同様にして 15.6g (31.1%) の acetal を得た。但し混合後の放置時間 3 日間。前者の如く短時間では充分反応が完了しない。 bp. 114°/31mm.

弱い果実様香気。

(4) Isoamylalcohol との acetal

(Isovaleraldehyd diamyl acetal $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$)

Isoamylalcohol 39g と isovaleraldehyde 10g より acetal 7.9g (28.3%) を得た。混合後の放置時間は 3 日間。 bp. 130~136°C/32mm.

非常に弱い香が、清涼な香を有す。

(5) γ -Methyl mercapto propylalcohol との acetal

(1,1-bis (3-methylmercaptopropoxy)-isopentane $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SCH}_3)_2$)

金子法⁽⁵⁾により合成した γ -methylmercapto propylalcohol 7.5g に isovaleraldehyde 3g を混合すると発熱する。之に乾燥 HCl ガス 0.1g を通じ、密栓して放置すると極めて徐々に白濁する。3日間放置後、下層の水を分離し、上層を無水炭酸カリで中和と同

時に乾燥し減圧蒸溜す。

bp. 170°/11mm.

収量 3.6g (59.2%)

鹹い塩昆布佃煮様の匂。

(6) Form isovaleraldol の diethylacetal

(1,1-diethoxy-isohexanol-(2) $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \text{OH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)

Formisovaleraldol (合成法後述) 5g を 1% HCl ガスを含ませた無水エタノール 8g と混じ, 更に 0.05g の HCl ガスを吸収させ 3 日密栓放置後, 炭酸カリ飽和溶液を加え中和す。等量のエーテルで, 3 回抽出後, 少量の水で洗い, 無水炭酸カリで乾燥する。後減圧蒸溜する。bp. 80~100°C/20mm. で溜出する部分が甘いやゝ醜に似た香である。

III. Aldol 縮合物の合成

(1) Acetone との aldol 縮合物

(Isoamyliden acetone $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \text{CO} \text{CH}_3$)


Isovaleraldehyde 20g を acetone 20g 及び水 120cc の混合液に溶かし, 冷却しつつ 10% NaOH 溶液 20g を加え, よく振盪して, 室温に 2 日放置すると縮合物は油状となつて析出する。之に酢酸を加え酸性とし, 過剰の acetone を蒸溜し去り, 油分をエーテルで抽出し, 塩化カルシウムで乾燥後, 減圧蒸溜する。

bp. 78°C/9 mm.

収量 7.9g (18%)

清涼な且クマリン様の調子の高い香である。

(2) Furfural との aldol 縮合物

(1-Furyl-2-isopropyl-propen-(1)-al(3) -CH : C[CH(CH₃)₂]CHO)

Furfural 20g, isovaleraldehyde 37g 及び水 300cc を加え機械攪拌しつつ 33% NaOH 7.5cc を滴加, 6 hrs. 攪拌後, 10% H₂SO₄ で中和す。反応生成物を分離, 水洗し, 脱水後再溜する。

bp. 128°C/15mm.

収量 15.5g (44.2%)

時日を経ると共に徐々に褐変し, 醤油もろみに類似の甘いよい香となる。

(3) Isovaleraldehyde 相互の aldol 縮合物

(2-Isopropyl-isohepten (2,3)-al(1) $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \text{CH}_2 \text{CH} : \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CHO}$)

一般に aldol condensation はアルカリ水溶液を縮合剤として用いるがその収量は低い場合が多い。最近イオン交換樹脂を縮合剤に用いる研究が行われているので^{(6)~(9)} これを用い合成した。

合成樹脂 Amberlite IR-4B をアセトン洗滌後 45~50°C で乾燥し、乳鉢で微粉状となし、バッチ法を用いた。即ちこの樹脂を isovaleraldehyde 20g に加え、Table 2 に示す各条件で反応させた後、樹脂を濾去し、反応生成物を精溜した。

bp. 87~88°C/20mm.

甘味ある果実香、やゝテルペン様の匂も感じられる。

Table 2. Relation between yield of 2-isopropyl-isohepten (2,3)-al (1) and condition of synthesis

Amount of resin	Heating temperature	Duration of reaction	Yield
25%	38°C	6 hrs	12.8%
5	37~40	6	5.9
20	40	4 (2 days at room temperature)	41.3
10	15	8 (1 day at room temperature)	11.0

(4) Formaldehyde との縮合

(Formisovaleraldol $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{CHOH})\text{CHO}$)

(第1法) 固型炭酸カリによる法。

Isovaleraldehyde 20g, 35% formaldehyde 水溶液 30g の混液を氷冷しつゝ、固型炭酸カリを少量づつ機械攪拌しつゝ加える。この間反応液は 20°C を越えぬ様注意する。反応後水層を分離し、水層はエーテルで抽出し、エーテル抽出液を合して 2n-HCl で中和後少量の水で洗い、無水芒硝で乾燥後エーテル溜去、減圧蒸溜する。

bp. 89~94°C/17mm.

収量 5.5g

青くさい臭を有する。

(第2法) イオン交換樹脂による法

Isovaleraldehyde 10g, と formaldehyde 35% 水溶液 30g の混液に、前記 (3) に於けると同様 Amberlite IR-4B 4g を加え、27~30°C に 10hrs. 攪拌す。反応液を樹脂と分離し、樹脂をエーテルで洗い、前者と合して無水芒硝で乾燥後エーテル溜去、減圧蒸溜す。

bp. 89~94°C/17mm.

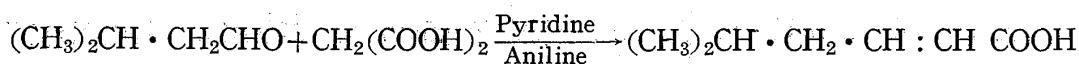
収量 1g

第1法より収量低いので合成条件に未だ研究の余地があるが、今回は之に止めた。

(5) 酢酸との縮合

(1-Isohexene-1-carboxylic acid $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$)

α, β -unsaturated acid の合成法として、酢酸ソーダを縮合剤に用いて行つたが成功せず。酢酸そのものを使用せず malonic acid を使用する方が高収量を得ることが判つたのでこの方法を用いた。



Isovaleraldehyde 3.1g 及び malonic acid 7.5g を pyridine 16cc に溶かし, 0.5 cc の aniline を加えると発熱する。12hrs. 室温に振盪し 55°C に 3 hrs. 温める。40cc の HCl を 100cc の水にうすめた中へ反応液を注ぎ, 析出した油状液を分取後蒸溜す。95~107°C/11mm. で溜出する部を集め再溜す。

bp. 120°C/15mm.

収量 3.7g (80.4%)

強い汗臭を有する。

(6) Pyruvic acid との縮合物

(Isohepten-(2,3)-one-1-carboxylic acid $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$)

Pyruvic acid 8g に isovaleraldehyde 8g を加えると僅かに発熱する。之に熔融酢酸ソーダ 9g を粉末として加えると強く発熱する。一夜密栓放置後, reflux 4 hrs. 粘稠な溶液となつた内容物を熱時約 150cc の熱湯に注ぎ, 濾過, 濾液を dil. NaOH で中和し, 水浴上で濃縮し, 冷却後冷 HCl を加え放置, 之をエーテル抽出, 抽出液を脱水芒硝で乾燥, 蒸溜す。

bp. 125~130°C/21mm.

収量 6.5g (44.8%)

やや鹹味ある類醤油香。

(7) β -Methylmercaptopropionaldehyde との縮合

(5-methylmercapto-2-isopropyl-penten-(2,3)-al-(1)

$\text{CH}_3\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CHO}$)

β -Methylmercaptopropionaldehyde 2g に isovaleraldehyde 1.7g を加え, 之に 3 cc の飽和 NaOH 溶液を冷却振盪しつつ加えると卵黄状のどろどろの物質となる。密栓して 20hrs. 放置後 dil. HCl で中和, エーテル抽出, エーテル層を一度水洗後塩化カルシウムで乾燥, エーテル溜去, 減圧蒸溜。

bp. 120~122°C/17mm.

収量 0.4g (12.1%)

強い麝香を有し微量で醤油を思わせる。

IV. Mercaptal の合成

一般に thiol 2 mol. に対し, aldehyde 1 mol. を混合し, 乾燥 HCl ガスを通じると, 暫時の後水を分離して白濁する。1日施栓放置後下層の水を除去, 水洗し, HCl を除き, 脱水芒硝で乾燥後, 減圧蒸溜する。

(1) Methylmercaptan との mercaptal

(1,1-di(methylmercapto)-isopentane $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SCH}_3)_2$)

Isovaleraldehyde 4.3g と methylmercaptan 4.8g とから 6.2g (75.5%) を得た。

bp. 70~71°C/12mm.

空气中に拡散すると醤油醸造所を想像させる臭であるが、稀薄水溶液は漬物臭である。

(2) Ethylmercaptan との mercaptal

(1,1-di(ethylmercapto)-isopentane $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{S C}_2\text{H}_5)_2$)

Isovaleraldehyde 4.3g と ethylmercaptan 6.2g より mercaptal 6.4g (66.6%) を得。 bp. 110~111°C/15mm.

Methylmercaptal と殆んど同臭である。

(3) Thioglycol との mercaptal

(1,1-bis(2-hydroxyethylmercapto)-isopentane

$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{S CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OH})_2$)

Isovaleraldehyde 1.7g と thioglycol 3.1g より, mercaptal 3.6g (82.5%) を得。

bp. 83°C/14mm.

酵母自己消化臭に類似。

(4) Thioglycolic acid との mercaptal

(Isopentylidene-dithioglycolic acid $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : (\text{SCH}_2 \text{COOH})_2 (?)$)

Isovaleraldehyde 2.7g と thioglycolic acid 5.7g とから常法により, mercaptal を合成したが、一定沸点を示さず、70~110°C/14mm の間に殆んど全部溜出した。

悪臭。

(5) Furylmercaptan との mercaptal

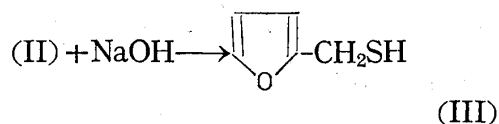
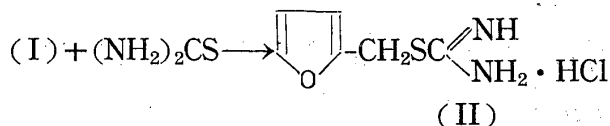
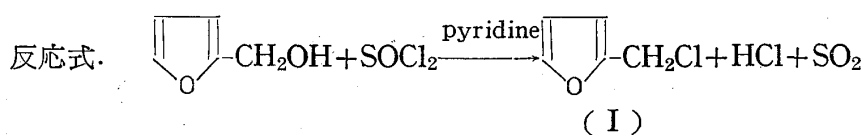
(1,1-di(furylmercapto)-isopentane $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}_2 \text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array})_2$)

Furylmercaptan はコーヒーの香ばしい匂の成分として合成コーヒーフレーバーに用いられている。コーヒーを炒る場合コーヒー豆中の leucine から isovaleraldehyde が生成されることは当然予想される所で、事実コーヒーの香気成分中にも見出されているし、我々の感応によつても検知し得る。

Furylmercaptan の匂は極く稀薄な時はこうばしい香であるが、いくらか葱臭を伴つたもので、濃厚なときはむしろ葱臭が強い。之に甘い香の isovaleraldehyde を結合させた時、furylmercaptan の匂を軟かくするのではないかと予想し、mercaptal の合成を試みた。

i) Furylmercaptan の合成

之には種々の合成法があるが、最も適当と思われる次の方法によつた。



Furylchloride :

Furylalcohol 28g, 乾燥 pyridine 30g を乾燥エーテル 125cc, 三口フラスコ中に溶し, 攪拌機, 分液漏斗及び塩化カルシウム管を附して寒剤浴中に冷しながら攪拌する。内部の温度が -3°C になつた時, 41g の thionylchloride を 125 cc の乾燥エーテルに溶かしたものを滴下する。 $-3\sim+8^{\circ}\text{C}$ を保ち 55 分で滴下終了。滴下後更に反応を完結するため 30 分攪拌を継続した。反応液を別の容器に移し, 三口フラスコは乾燥エーテル約 100cc を 3 回に分けて洗滌し, 之を合して無水炭酸カリを加え密栓しておく。傾瀉により炭酸カリを除去し, エーテル溜去後減圧蒸溜す。

bp. $41\sim42^{\circ}\text{C}/16\text{mm}$.

収量 10.5g (31.5%)

非常に不安定な物質で僅かの湿気によりたちまち分解し重合し黒色タール状となるから極度に湿気をさけなければならぬ。

Furylisothiourea hydrochloride :

三口フラスコに攪拌機, 還流冷却器及び滴下漏斗を附し, チオ尿素 15g, 無水エタノール 25cc を入れる。之に約 10g の furylchloride を攪拌しつつ徐々に滴加し, 滴加後 $60\sim70^{\circ}\text{C}$ に 1 hr. 攪拌した。一夜密栓放置後析出する盤状結晶を濾取する。

mp. $117\sim122^{\circ}\text{C}$

Furylmercaptan :

上記 furylisothiourea hydrochloride をエタノール溶液となし, 之に 5n NaOH を約 8cc 滴加し, 70°C に 2 hrs. 加熱, 加水分解する。加熱開始後間もなく, ニンニク様の強いメルカプタン系の臭を生じた。之が室内に拡散して非常に稀薄となると香ばしい香となる。加熱終了後四塩化炭素で抽出し, 脱水芒硝で脱水後, 四塩化炭素を溜去, 減圧蒸溜した。 bp. $80\sim85^{\circ}\text{C}/67\text{mm}$.

収量 1.5g

ii) Isovaleraldehyde との mercaptal

精製した furylmercaptan と等容の isovaleraldehyde を混合すると透明な溶液と

なる。一夜放置後水を分離し白濁して来る。 -26°C に保つと分離した水は氷の結晶となるから液状部と分ける。(一般に mercaptal の生成には HCl ガスの存在を必要とするが、この反応では只混合しただけで縮合が起り mercaptal が形成されることを知った。之は furylmercaptan が非常に活性であるためと考えられる。)

こゝに生じた isovaleraldehyde の furylmercaptal は非常によいコーヒーの香を有し、furylmercaptan より甘味のある軟い香で、コーヒーフレーバーの主体として有力な物質であると考ええる。

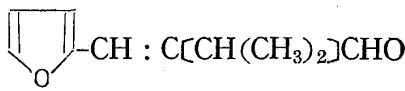
総 括

Isovaleraldehyde より導かれる acetal 類, aldol 縮合物及び mercaptal 類を合成し、その香をしらべた結果は次の通りである。

I. Acetal 類

- | | |
|---|---------------------------|
| (1) Isovaleraldehyde dimethylacetal
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ | 非常に爽かな甘い香 |
| (2) Isovaleraldehyde diethylacetal
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | 甘い果実様香気, 稀薄に空気中に拡散すると醜様の匂 |
| (3) Isovaleraldehyde dibutylacetal
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ | 弱い果実様香気 |
| (4) Isovaleraldehyde diamylacetal
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ | 非常に弱い清凉な香 |
| (5) 1,1-bis(3-methylmercaptopropoxy)-isopentane
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCH}_3)_2$ | 鹹い、塩昆布佃煮様の匂 |
| (6) 1,1-diethoxy-isohexanol-(2)
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | 醜にやゝ類似した香 |

II. Aldol 縮合物

- | | |
|---|---------------------------|
| (7) Isoamyliden acetone
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ | 清凉な、且、クマリン様香気を混えた調子の高い香 |
| (8) 1-Furyl-2-isopropyl-propen-(1)-al(3)
 | 醜に類似の甘く且清凉な香 |
| (9) 2-Isopropyl-isohepten(2,3)-al(1)
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CHO}$ | 甘味ある果実香, やゝテルペン様の匂も混じている。 |
| (10) Formisovaleraldol
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{CHOH}) \text{CHO}$ | 青くさい臭 |
| (11) 1-Isohexene-1-carboxylic acid
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \text{COOH}$ | 強い汗臭 |

