リチウムナフタレンを用いた側鎖にヒドロキシル基及びカルボニル基を持つ γ -ブチロラク톤の合成

藤田 力・須賀恭一・渡辺昭次

中山 寿・宝鏡正基

千葉大学工学部工業化学科(千葉市弥生町1番)

Synthesis of γ -Butyrolactones Containing Hydroxy Groups and Carbonyl Groups in Their Side Chains Using Lithium Naphthalenide

Tsutomu FUJITA, Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE,

Hisashi NAKAYAMA, and Masamoto HŌKYŌ

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Chiba University (Yayoicho, Chiba)

Lithium naphthalenide reacts with carboxylic acids containing two hydrogen at 2-position in the presence of diethylamine to give the dianions of carboxylic acids. Reaction of these dianions with epoxides gives the corresponding dianions of 4-hydroxy acids. These dianions of 4-hydroxy acids give corresponding trianions of 4-hydroxy acids by the action of lithium naphthalenide. Treatment of these trianions react with epoxides followed by hydrolysis give 4,4'-dihydroxy acids. The 4,4'-dihydroxy acids easily cyclize to give γ -butyrolactones containing hydroxy groups in their side chains. Oxidation of these lactones gives γ -butyrolactones containing carbonyl groups in their side chains.

1 緒 言

ラクトン類は香料, 生理学上の活性物質などとして重要な物質であり, その合成に関しては種々の方法が知られており¹⁾, 例えばカルボン酸の α -メタル化物とエポキシドとの反応による γ -ラク톤の合成に関しても報告されている^{2)~3)}. 著者らもリチウムナフタレン-ジエチルアミンを用いた二, 三のカルボン酸とエポキシドとの反応による種々の γ -ラク톤の合成についてすでに報告した^{4)~5)}. しかし, γ -ラクトン類の側鎖にカルボニル基またはヒドロキシル基などを持つ化合物の合成法はまだ知られていない。

本研究ではカルボン酸を原料として側鎖にヒドロキシル基及びカルボニル基を持つ新しい γ -ラク톤の合成について検討した。すなわちナフタレン-ジエチルアミンを用いて 2-位に水素原子を 2 個持つカルボン酸にエポキシドを反応させることにより得られる 4-ヒドロキシ酸のジリチウム塩を, 加水分解することなく連続的にリチウムナフタレン-ジエチルアミンを作用させた後, もう 1 分子のエポキシドを反応させて, 加水分解するこ

とにより 4,4'-ジヒドロキシ酸を合成した。4,4'-ジヒドロキシ酸は容易に環化して側鎖にヒドロキシル基を持つ γ -ラク톤を与えた。また, このヒドロキシル基を酸化することにより側鎖にカルボニル基を持つ γ -ラク톤を合成することができたのでここに報告する。

2 実 験

2.1 プロピオン酸 (I) と 1,2-ブチレンオキシド (II) の反応

方法 1 金属リチウム 1.4 g (0.2 mol) とナフタレン 12.8 g (0.1 mol) を 150 ml のテトラヒドロフラン (以下 THF と略記) 中, 窒素気流下室温でかくはんすることにより調製したリチウムナフタレン錯体にジエチルアミン 14.6 g (0.2 mol) を加え, 金属リチウム片が消失するまでかくはんを続けた。プロピオン酸 (I) 7.4 g (0.1 mol) をゆっくりと加え, ついで 1,2-ブチレンオキシド (II) 7.2 g (0.1 mol) を滴下した後かくはんを続けながら 8 h 還流した。反応混合物を室温まで冷却した後さらに金属リチウム 0.7 g (0.1 mol) とナフタレン 6.4 g (0.05 mol) を加え, リチウム片が消失するま

でかくはんを続けた。1,2-ブチレンオキシド (II) 7.2 g (0.1 mol) を加え、かくはんしながら 8 h 還流した後、常法²⁾により処理して粗ヒドロキシ酸 [(VI) と (VII) の混合物] を得た。粗ヒドロキシ酸 [(VI), (VII)] を 300 ml のベンゼンに溶解し 5 h 還流した。ベンゼンを留去後減圧蒸留して bp 77~80°C/5 mm Hg の 4-エチル-2-メチル- γ -ブチロラクトン (VIII) 6.3 g (収率 49%) と bp 156~160°C/5 mmHg, の 4-エチル-2-(2-ヒドロキシブチル)-2-メチル- γ -ブチロラクトン (IX) 6.8 g (収率 34%) を得た。化合物 (VIII) は標準品³⁾と IR, NMR などを用いて比較同定した。化合物 (IX) は IR, NMR などからその構造を確認した。化合物 (IX) の性質。IR (cm⁻¹): 3450, 1750; NMR (δ , ppm): 1.0 (6H, t, J=6 Hz, CH₃CH₂×2), 1.35 (3 H, s, CH₃), 1.4~2.2 (8H, m, -CH₂-×4), 3.4 (1 H, s, OH), 3.6 (1 H, m, -CHOH), 4.35 (1 H, m, -CHO-); MS (*m/e*): M⁺=200。

同様にして種々のカルボン酸とエポキシドとの反応を試み Table-1 に示す結果を得た。

方法 2 乾燥窒素気流中、金属リチウム 1.4 g (0.2 mol), ナフタレン 12.8 g (0.1 mol), THF 150 ml より調製したリチウムナフタレン錯体にジエチルアミン 14.6 g (0.2 mol) を加え、金属リチウム片が消えるまでかくはんを続けた。プロピオン酸 (I) 7.4 g (0.1 mol) を加え、1,2-ブチレンオキシド (II) 7.2 g (0.1 mol) を滴下後かくはんしながら 8 h 還流し、反応混合物を室温まで冷却した。ここで、さらに金属リチウム 0.7 g (0.1 mol) とナフタレン 6.4 g (0.05 mol) を加え、リチウム片が消失するまでかくはんを続け、1,2-ブチレンオキシド (II) 7.2 g (0.1 mol) を加え、かくはんしながら 8 h 還流し、室温まで冷却するという操作を *n* 回繰り返した後、反応混合物を方法 1 と同様に処理することにより (VIII) と (IX) が得られた。*n*=1 から 5 まで行い Table-2 に示す結果を得た。

2.2 4-エチル-2-(2-ヒドロキシブチル)-2-メチル- γ -ブチロラクトン (IX) の酸化

ラクトン (IX) 10 g (0.05 mol) の 30 ml 酢酸溶液を 13~16°C に保ちつつ酸化クロム (III) 4 g (0.04 mol), 酢酸 22 ml, 水 2.7 ml の混合液をかくはんしながらゆっくり滴下し 2 h かくはんを続けた。反応混合物に 200 ml の水を加えた後イソプロピルエーテルで抽出し、エーテル溶液を水洗後硫酸ナトリウム (無水物) で乾燥した。エーテルを留去後減圧蒸留により bp 90~94°C/3 mm Hg の 4-エチル-2-(2-オキシブチル)-2-メチル- γ -ブチロラクトン (X) 7.7 g (収率 78%) を得た。(X) の構造は IR, NMR スペクトルにより確認した。IR (cm⁻¹): 1760, 1709; NMR (δ , ppm): 1.0 (6 H, t, J=7 Hz, CH₃CH₂×2), 1.2 (3 H, s, CH₃), 1.4~2.1 (4H, m, CH₃CH₂, CH₃CCH₂), 2.4 (2 H, q, J=7 Hz, CH₃

CH₂CO-), 2.7 (2 H, s, -C-CH₂CO-), 4.3 (1 H, m, -CHO-); MS(*m/e*): M⁺=198。

同様にして種々のヒドロキシラクトンの酸化反応を試み Table-3 に示す結果を得た。

3 結果と考察

著者らはカルボン酸とリチウムナフタレン-ジエチルアミンとの反応から生成するカルボン酸ジアニオンにエポキシドを作用させ、加水分解することにより得られるヒドロキシ酸の環化による γ -ラクトンの合成を報告した^{4)~6)}。この反応において 2-位に水素原子を 2 つ持つカルボン酸を用いてエポキシド 2 分子を反応させれば、4, 4'-ジヒドロキシ酸が得られ、このものを環化させれば側鎖にヒドロキシル基を持つ γ -ラクトンが容易に合成できると思われる。そこでプロピオン酸 (I) 1 当量に対し 3 当量のリチウムナフタレン-ジエチルアミンを作用させ、ついで 1,2-ブチレンオキシド (II) 2 当量を反応させたが、目的とする 1:2 反応物である γ -ラクトン (IX) は得られず 1:1 反応物の γ -ラクトン (VIII) のみが低収率で得られた。これはエポキシドが塩基存在下で不飽和アルコールに異性化するため^{6)~8)}、本反応においても過剰に存在するリチウムナフタレン-ジエチルアミンにより 1,2-ブチレンオキシド (II) が異性化したことによると考えられる。そこで 2-位に水素原子を 2 つ

Table-1 Reaction of carboxylic acids with epoxides using lithium naphthalenide in the presence of diethylamine.

R ₁	R ₂	Yield of products (%)		Physical data of products (B)		
		A	B	bp(°C/mmHg)	IR(cm ⁻¹)	NMR (δ, ppm)
CH ₃	CH ₃	37	16	126~129/5	3450 1755	1.05 (3 H, s, CH ₃) 1.15 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.35 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.6 (2 H, d, J=8 Hz, CH ₂ CHOH) 2.05 (2 H, d, J=8 Hz, CH ₂ CH) 3.6 (1 H, s, OH) 3.8 (1 H, m, CHOH) 4.5 (1 H, m, -CHO-)
C ₂ H ₅	CH ₃	63	21	113~116/3	3450 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.15 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.35 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.60 (4 H, m, CH ₃ CH ₂ , CH ₂ CH) 2.15 (2 H, m, -CH ₂ -) 3.8 (1 H, m, CHOH) 3.85 (1 H, s, OH) 4.5 (1 H, m, -CHO-)
n-C ₃ H ₇	CH ₃	67	23	122~123/4	3430 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.1 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.35 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.6 [6 H, m, -(CH ₂) ₂ -, CH ₂] 2.15 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CH) 3.75 (1 H, m, CHOH) 3.8 (1 H, s, OH) 4.5 (1 H, m, -CHO-)
n-C ₄ H ₉	CH ₃	66	24	124~125/2	3430 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.15 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.35 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.6 [8 H, m, -(CH ₂) ₃ -, CH ₂] 2.15 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CH) 3.75 (1 H, m, CHOH) 3.8 (1 H, s, OH) 4.5 (1 H, m, -CHO-)
n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	70	28	132~135/2	3450 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.15 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.35 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.6 [10 H, m, -(CH ₂) ₄ -, CH ₂] 2.2 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CH) 3.75 (1 H, s, OH) 3.9 (1 H, m, CHOH) 4.5 (1 H, m, -CHO-)
n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	53	32	139~142/2	3450 1745	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.1 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.3 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.6 [12 H, m, -(CH ₂) ₅ -, CH ₂] 2.2 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CH)

R ₁	R ₂	Yield of products (%)		Physical data of products(B)		
		A	B	bp (°C/mmHg)	IR(cm ⁻¹)	NMR (δ, ppm)
						3.75 (1 H, s, OH) 3.9 (1 H, m, $\overset{ }{\text{CHOH}}$) 4.5 (1 H, m, $-\overset{ }{\text{CHO}}-$)
<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	85	4	100~102/2	3450 1745	0.95 [6 H, d, J=6 Hz, (CH ₃) ₂ CH] 1.15 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.35 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.6 (2 H, d, J=6 Hz, CH ₂ CH) 2.0 [1 H, m, (CH ₃) ₂ CH] 2.2 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CH) 3.8 (1 H, m, $\overset{ }{\text{CHOH}}$) 4.5 (1 H, m, $-\overset{ }{\text{CHO}}-$) 4.6 (1 H, s, OH)
H	C ₂ H ₅	37	31	122~125/5	3400 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.0 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.2~1.9 (8 H, m, CH ₂ ×4) 1.65 (1 H, m, $\overset{ }{\text{CHC=O}}$) 3.6 (1 H, m, $\overset{ }{\text{CHOH}}$) 3.7 (1 H, s, OH) 4.35 (1 H, m, $-\overset{ }{\text{CHO}}-$)
CH ₃	C ₂ H ₅	49	34			
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	62	30	124~128/3	3450 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 0.95 (6 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ ×2) 1.2~1.8 (8 H, m, CH ₂ ×4) 2.15 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CHOH) 3.65 (1 H, m, $\overset{ }{\text{CHOH}}$) 3.7 (1 H, s, OH) 4.3 (1 H, m, $-\overset{ }{\text{CHO}}-$)
<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	65	31	131~134/4	3450 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 0.95 (6 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ ×2) 1.2~1.7 (10 H, m, CH ₂ ×5) 2.15 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CHOH) 3.5 (1 H, s, OH) 3.55 (1 H, m, $\overset{ }{\text{CHOH}}$) 4.4 (1 H, m, $-\overset{ }{\text{CHO}}-$)
<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	63	26	132~133/2	3450 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.0 (6 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.15~1.7 (12 H, m, CH ₂ ×6) 2.15 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CHOH) 3.6 (1 H, m, $\overset{ }{\text{CHOH}}$) 3.7 (1 H, s, OH) 4.3 (1 H, m, $-\overset{ }{\text{CHO}}-$)
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	35	4	126~127/1	3450 1750	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 0.95 (6 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ ×2) 1.1~1.7 (14 H, m, CH ₂ ×7) 2.15 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CHOH) 3.5 (1 H, m, $\overset{ }{\text{CHOH}}$) 4.2 (1 H, s, OH) 4.3 (1 H, m, $-\overset{ }{\text{CHO}}-$)
<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	89	2	121~125/3	3450 1750	0.9 [6 H, d, J=6 Hz, (CH ₃) ₂ CH] 0.95 (6 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ ×2)

R ₁	R ₂	Yield of products (%)		Physical data of products (B)		
		A	B	bp(°C/mmHg)	IR(cm ⁻¹)	NMR(δ, ppm)
						1.2~1.9 (7 H, m, CH ₂ , CH ₂ ×3) 2.15 (2 H, d, J=7 Hz, CH ₂ CHOH) 3.55 (1 H, m, CHOH) 4.25 (1 H, m, -CHO-) 5.0 (1 H, s, OH)

持つカルボン酸にリチウムナフタレン-ジエチルアミンを作用させ、次いでエポキシドを反応させることにより生成する 4-ヒドロキシ酸のジリチウム塩を加水分解することなく連続的にリチウムナフタレン-ジエチルアミンを作用させ、4-ヒドロキシ酸のトリアニオンにした後さらにもう 1 分子のエポキシドを作用させた。すなわち、Scheme-1 に示すようにプロピオン酸 (I) にリチウムナフタレン-ジエチルアミンを作用させ、次いで 1, 2-ブチレンオキシド (II) を反応させて 4-ヒドロキシ酸のジリチウム塩 (III) とした。ここで新たに金属リチウムとナフタレンを加えると、反応系内に存在するジエチルアミンと反応し、(III) がメタル化され (IV) になる。(IV) に 1, 2-ブチレンオキシド (II) を反応させると 4, 4'-ジヒドロキシ酸のトリリチウム塩 (V) が得られる。(V) を加水分解すると (VII) になり、(VII) の環化により 4-エチル-2-(2-ヒドロキシブチル)-2-メチル-γ-ブチロラクトン (IX) が 34% の収率で得られた。同時にプロピオン酸 (I) と 1, 2-ブチレンオキシド (II) の 1:1 反応物である 4-エチル-2-メチル-γ-ブチロラクトン (VIII) が 49% の収率で得られた。

Table-1 から明らかなように、カルボン酸とエポキシドの 1:2 反応物よりも 1:1 反応物が得られやすい。そこで、1:2 反応物を多く得るためリチウムナフタレン-ジエチルアミンの存在下でプロピオン酸 (I) と 1, 2-ブチレンオキシド (II) を反応させた後、さらに金属リチウムとナフタレンを加え 1, 2-ブチレンオキシド (II) を作用させるという操作を n 回繰り返した。Table-2 に示されるように n が増すほど 1:2 反応物の収率は増

Table-2 Reaction of propionic acid (I) with 1, 2-butyleneoxide (II)

n	1	2	3	4	5
Yield of (VIII)	49	27	17	15	11
Products (%) (IX)	34	60	68	71	72

し、 n が 3 以上では大きな変化を認められなかった。以上のようにリチウムナフタレン-ジエチルアミン存在下でのカルボン酸とエポキシドとの反応から側鎖に水酸基を持つ γ-ラクトンを合成するには、金属リチウムとナフタレンを加えエポキシドを作用させる操作を 3 回繰り返せば好収率で目的物が得られることがわかった。

次にこれらの γ-ラクトン側鎖の水酸基の酢酸-水中の無水クロム酸による酸化反応を試み、カルボニル基に変

Scheme-2

Table-3 Oxidation of 2,4-dialkyl-2-(2'-hydroxyalkyl)-γ-butyrolactones

R ₁	R ₂	Yield of products (%)	bp (°C/mmHg)	IR(cm ⁻¹)	NMR (δ, ppm)
C ₂ H ₅	CH ₃	26	94~96/2	1770 1720	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.4 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.2~1.5 (4 H, m, CH ₂ ×2) 2.10 (3 H, s, CH ₃ C=O) 2.75 (2 H, s, CH ₂ C=O) 4.5 (1 H, m, -CHO-)

R ₁	R ₂	Yield of products (%)	bp (°C/mmHg)	IR (cm ⁻¹)	NMR (δ , ppm)
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	CH ₃	69	99~101/2	1770 1720	1.0 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.4 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.2~1.55 (6 H, m, CH ₂ ×3) 2.1 (3 H, s, CH ₃ C=O) 2.75 (2 H, s, CH ₂ C=O) 4.5 (1 H, m, -CHO-)
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	68	103~104/2	1770 1720	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.4 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.3~1.6 (8 H, m, CH ₂ ×4) 2.05 (3 H, s, CH ₃ C=O) 2.75 (2 H, s, CH ₂ C=O) 4.5 (1 H, m, -CHO-)
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	78	112~115/2	1760 1720	0.95 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.4 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.35~1.7 (10 H, m, CH ₂ ×5) 2.15 (3 H, s, CH ₃ CO) 2.75 (2 H, s, CH ₂ CO) 4.55 (1 H, m, -CHO-)
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃	87	117~119/3	1750 1710	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.4 (3 H, d, J=6 Hz, CH ₃ CH) 1.2~1.7 (12 H, m, CH ₂ ×6) 2.05 (3 H, s, CH ₃ CO) 2.65 (2 H, s, CH ₂ CO) 4.35 (1 H, m, -CHO-)
H	C ₂ H ₅	59	97~101/5	1760 1710	1.0 (6 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ ×2) 1.3~1.8 (4 H, m, CH ₂ ×2) 2.45 (2 H, q, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ CO) 2.5~2.8 (3 H, m, CHCH ₂ CO) 4.3 (1 H, m, -CHO-)
CH ₃	C ₂ H ₅	78			
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	77	107~111/3	1760	0.9 (3 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂) 1.0 (6 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ ×2) 1.4~2.1 (6 H, m, CH ₂ ×3) 2.4 (2 H, q, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ CO) 2.7 (2 H, s, CH ₂ CO) 4.3 (1 H, m, -CHO-)
<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	78	118~122/6	1765 1715	1.0 (9 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ ×3) 1.3~2.1 (8 H, m, CH ₂ ×4) 2.35 (2 H, q, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ C=O) 2.7 (2 H, s, CH ₂ C=O) 4.3 (1 H, m, -CHO-)
<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	81	119~122/3	1760 1715	1.0 (9 H, t, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ ×3) 1.2~2.1 (10 H, m, CH ₂ ×5) 2.35 (2 H, q, J=6 Hz, CH ₃ CH ₂ C=O) 2.65 (2 H, s, CH ₂ C=O) 4.25 (1 H, m, -CHO-)

えることができた (Table-3)。例えば 4-エチル-2-(2-ヒドロキシブチル)-2-メチル- γ -ブチロラクトン (IX) からは 4-エチル-2-(2-オキシブチル)-2-メチル- γ -ブチロラクトン (X) が 78% の収率で得られた。

ラクトン合成に関しては種々の方法が知られているが¹⁾, 本研究のようにカルボン酸とエポキシドとの反応から連続的に側鎖にヒドロキシル基を持つ γ -ラクトンを合成する方法はまだ知られていない新しい方法であ

る。また、これらを酸化して側鎖にカルボニル基を持つ新しい γ -ラクトンを合成することができた。

終わりに本研究を行うにあたり、質量スペクトルの測定に尽力された千葉大学工学部倉持忠雄氏に感謝します。

(昭和 52 年 6 月 24 日受理)

文 献

- 1) R.B. Wagner, H.D. Zook, "Synthetic Organic Chemistry", John Wiley, New York (1953), p. 531; 亀岡 弘, 香料, No. 118, p. 49 (1977) など
 - 2) P.L. Creger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2500 (1976)
 - 3) P.L. Creger, *J. Org. Chem.*, **37**, 1907 (1972)
 - 4) 藤田 力, 須賀恭一, 渡辺昭次, 田口洋一, 桜井和俊, 油化学, **25**, 480 (1976)
 - 5) T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga, *Aust. J. Chem.*, **27**, 2205 (1974)
 - 6) A.C. Cope, J.K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3125 (1965)
 - 7) J.K. Crandoll, *J. Org. Chem.*, **29**, 2830 (1974)
 - 8) H. Nozaki, T. Mori, R. Noyori, *Tetrahedron*, **22**, 1207 (1966)
-