合 成 し ょ う 脳*

北 島 正 栄 (日本専売公社中央研究所)

I. ま え お き

しょう脳の完全合成は G. Kommpa⁽¹⁾ および A. Haller⁽²⁾ らによって行われたが、工業的合成法にまでは発展せず、現在の工業的合成法はテレピン油を出発原料とする半合成法である。その主なものは次の5方法である。

(1) Schering 法⁽³⁾、(2) 同改良法⁽⁴⁾、(3) 有機酸法⁽⁵⁾、(4) Ritter 法⁽⁶⁾、(5) 接触異性化脱水素法⁽⁷⁾。

これら諸法のうち、第二次大戦前にはもっぱら Schering 法であったが、現在は各国とも接触異性化脱水素法によっている。

わが国でも合成しょう脳に関する研究は相当古くから行われていたが、元来わが国はくす資源に恵まれ天然しょう脳が生産され、これに反しテレピン油の生産は多くなく、したがって合成しょう脳の企業の生産は行われていない。しかしながら過去において、しょう脳の需給調節のため两三回合成しょう脳を海外から輸入した事績があり、合成しょう脳の工業化試験もいろんな方法で度々各所で行われた。その主なものを拾って見ると、戦前元台湾総督府では池田鉄作⁽⁸⁾らにより Schering 改良法、日本樟脳 K. K. では川本時雄⁽⁹⁾らにより Ritter 法、再製樟脳 K. K. では平尾子之吉⁽¹⁰⁾らにより Schering 法、日本香料薬品 K. K. では小野嘉七、井本 稔⁽¹¹⁾らにより有機酸法についてそれぞれ研究が進められ、元台湾総督府では昭和 12 年 (1937) に 5 ヶ年計画で年産 10t の中間試験に着手し、昭和 19 年まで続けられ、日本樟脳 K. K. では昭和 16 年に日本樟脳化学工業 K. K. を設立して、年産 100t の工場生産に着手した。しかしこれらは何れも戦災に会うとか、あるいは接収されるなどして閉鎖のやむなきに至った。

然るところ、戦後間もなく増本文吉⁽¹²⁾らは三酸化イオウを触媒に使用する独特のエステル化法を研究開発され、当時の専売局ではこれが工業化試験の開始を設議したこともあったが、筆者らは接触異性化脱水素法について基礎研究を行ない、全反応工程について基礎データを得たので、昭和 28 年これが工業化試験に着手し、昭和 32 年所期の成果を収め、本試験を完了した。以下接触異性化脱水素法について主な二、三の知見を摘録してみた。

II. ビネンの異性化反応とその触媒

接触異性化脱水素法によるしょう脳の合成はビネンをカンフェンに異性化し、これを酢化して酢酸イソボルネールとなし、鹼化してイソボルネオールを得、続いて脱水素してしょう脳に導くものである。

しかしビネンを直接カンフェンに異性化できる有効な触媒を発見するまでは、ビネンに HCl を附加して塩化ボルネールとし、これをフェノール⁽¹³⁾、あるいは脂肪酸⁽¹⁴⁾のアルカリ塩、またはアニリン⁽¹⁵⁾などによって脱塩してカンフェンを得ていた。これは今から考えれば迂遠でかつエキスペンシブな方法であるが、この反応で起こる分子内転位は有名な Wagner-Meerwein 転位で、これに関する反応速度論的あるいは機構論的研究は価値多い知見をもたらした。

II-1. 異性化触媒 従来の文献からビネンをカンフェンへ異性化する性能をもつと思われる化合物を拾って見ると可成り多数にのぼっているが、その性能は至って低いものが大部分である。その中各種白土類⁽¹⁶⁾、パーミキュライト⁽¹⁷⁾など相当強い異性化能をもっている。

しかし、現在工業用に使われている異性化触媒は酸化チタン系のものとケイ酸アルミナ系のものとに大別することができる。筆者らも両系統⁽¹⁸⁾のものを新製して、その活性、耐久性、再製賦活能およびその経費などを比較してみた。その結果は特別な方法で製造したケイ酸アルミナ系触媒 (ABS 触媒)⁽¹⁹⁾が凡ての点でよい結果を示している。

一般にビネンの異性化触媒は固体酸に属するもので、ABS 触媒も表面酸性を示し、pH 2.5~3.0 のものが強い活性をもっている。

* Synthetic Camphor.

By Masayoshi KITAZIMA (Central Research Institute, Japan Monopoly Corporation)

固体酸に関する研究は石油クラッキング用シリカ-アルミナ触媒について盛に行われており⁽²⁰⁾、この触媒が顕著な酸性ならびに触媒能を示す原因について R. C. Hansford⁽²¹⁾ は 3 価のアルミニウムがシリカの格子中の 4 価のケイ素を同型置換すると、アルミニウムは通常の配位数 6 の状態から 4 の状態に移り、この部分に負電荷 1 個を生ずることによるとした。しかして C. L. Thomas⁽²²⁾ は R. C. Hansford の考えを発展させシリカ-アルミナ触媒は一種のブレンステッド酸であるとした。これに対し、A. G. Oblad, T. H. Milliken & G. A. Mills⁽²³⁾ ら、および M. W. Tamele⁽²⁴⁾ はそれぞれ別な考えと実験結果から一種のルイス酸であるとした。また J. D. Danforth⁽²⁵⁾ はルイス型とブレンステッド型の混成構造を考え、J. E. Mapes & R. P. Eischens⁽²⁶⁾ らは触媒にアンモニアを吸着させその赤外吸収スペクトルを検し、J. D. Danforth の考えを裏付ける結果を得ている。さらに R. G. Haldeman & P. H. Emmett⁽²⁷⁾ らは別の実験結果からブレンステッド酸が存在するとしても一部にすぎないといっている。

かようにシリカ-アルミナ触媒の構造については未だ一致した決論に達していないが、炭化水素の異性化反応機構についてはカルボニウムイオン機構が最も支持され、触媒によってプロトン H^+ が反応物質に授与されることが反応の開始であると考えるとき、ブレンステッド酸または加水型ルイス酸の何れかであろう。しかして今ビネンの異性化触媒について考えるのに、この場合は石油クラッキングの場合のように反応温度が約 500° 附近の高温ではなく、約 $150\sim 160^\circ$ で行われ、かつビネンの異性化触媒はシリカ-アルミナ系であろうと酸化チタン系であろうと、 $10\sim 15\%$ の含水分(配位水分)を有するものが最も強い活性を示し、これを除くとき活性が著しく衰え、殊に ABS 触媒は開裂、脱水素および重合などによる生成物を増す。これは現象論的考察にすぎないがビネンの異性化触媒は加水型ルイス酸構造のものではなからうか。

II-2. α - および β -ビネンの異性化 α - および β -ビネンは低い温度で、特に鉍酸の存在で、クロブタン環の開裂によって容易にジベンテンに異性化し、また高温⁽²⁸⁾ では触媒の存在またはなしで、 α -ビネンはアロオシメン、ジベンテン、 α - および β -ピロネンに、 β -ビネンは少量のリモネンとともにミルセンに熱異性化する。

しかし、しょう脳合成の立場からはこのような単環性または鎖状形テルペンへの開裂異性化ではなく、カンフェン、トリチクレンおよびボルニールンなどイソカンファンまたはボルナン骨核をもつ双環性または三環性テルペンへの分子内転位(Wagner-Meerwein 転位)による異性化でなくてはならない。

しかして従来この種の転位を比較的収率よく惹き起す性剤として、乾燥塩酸ガス、三酸化ホウ素の存在での蓚酸および蓚酸などが有名で、その生成物として、塩化ボルニールまたはボルニール・エステルを与え、これの反応を応用したのが旧式のしょう脳合成法である。これに対し Wagner-Meerwein 転位を異性化触媒によって行わしめるのが最近の合成方式であって、ビネンは α - および β - 両方ともこれを触媒と $140\sim 150^\circ$ で加熱すればカンフェン、トリチクレンおよびボルニールンに転位し、かつこれら三種のテルペンは一定の平衡関係を保ち互変異性化する。筆者らの行った実験では ABS 触媒使用の場合カンフェン、トリチクレンおよびボルニールンの生成比はおおむね $80:18:2\%$ であることを認めた。またカンフェンおよびトリチクレンは速かに反応して平衡組成に達するが、ボルニールンはこれらに較べて甚だ遅い。

一般にパラフィンおよびオレフィン系炭化水素の異性化は固体酸によって触媒され、この際触媒表面におけるプロトン、 H^+ の授受が根源であることは多くの研究者^(29,30) の支持する意見であって、ビネンの異性化もその範ちゅうにはいるものと考えられる。

まず α -ビネン (I) および β -ビネン (II) の分子が励起され、異性化触媒の供与するプロトンを受受して π -complex を形成し、続いてプロトン親和力の大きい第 1 級および第 2 級炭素と共有結合して、 α -ビネンの場合も β -ビネンの場合も同一のカルボニウムイオン (III) を与える。

しかしてカルボニウムイオン (III) が分子内転位することなく、プロトンを脱却され触媒から脱離するとき α -

ビネン (I) にもどるが、 β -ビネンへもどる逆反応は進行し難い。これ α -ビネンはエンド二重結合を有するクロヘキセンであり、 β -ビネンはエキソ二重結合を有するクロヘキセンであって、前者は後者より安定であり⁽³¹⁾、燃焼熱 $(-1482.6) - (-1480.5)$

$\approx -2.1 \text{ kcal/mole}$ の差がある⁽³²⁾。したがって (III) からエネルギー障壁の低い方向への反応が優勢に進行する。筆者ら⁽³³⁾の研究によれば β -ピネンに ABS 触媒 1% を加え $100 \sim 120^\circ$ で加熱すると β -ピネンは約 90% 異性化し、その中約 50% が α -ピネンになっていることを認めている。

しかしてカルボニウムイオン (III) が Wagner-Meerwein 転位を起し、カンフェン、トリチクレンおよびボルネーレンを生ずるのであるが、その中間体として橋かけイオン (bridged ion)⁽³⁴⁾ (IV a) またはトリチクロニウムイオン (tricyclonium ion)⁽³⁵⁾ (IV b) が考えられる。

すなわち、このイオン (IV) からプロトンが脱却され、触媒面から脱離するときトリチクレン (VII) を生じ、またイソカンフェン-カルボニウムイオン (V) を経て同様脱離すればカンフェン (VIII) を、ボルナン-カルボニウムイオン (VI) を経て同様ボルネーレン (IX) を生じ、その逆方向を辿ってこれらの 3 テルペンは互変異性化することが了解できる。

なお最近 P. R. Schlegler⁽³⁶⁾ はシリカ-アルミナ触媒によるノルボルネン (X) およびノルトリチクレン (XI) の互変異性化について研究し、その平衡組成は 23 : 77% で、ノルトリチクレンがノルボルネンより遙かに安定であることを報告している。

しかして、このことはボルネーレン (IX)、トリチクレン (VII) およびカンフェン (VIII) についても全く同じで、その平衡組成がおおむね 2 : 18 : 80 を示し、その差はむしろ大きく、かつ平衡がカンフェン側に著しく偏っている。これはピネンの異性化反応の他ボルネオールおよびイソボルネオール、同エステル、同塩化物などの脱水、脱酸、脱塩諸反応においても同様で、主反応物としてカンフェンを容易に得ることができるが、ボルネーレンは特別の方法⁽³⁷⁾によらなければならない所以でもある。

III. ボルネオールの製出と立体異性化

カンフェンはこれを加水化すればカンフェン・ヒドレートまたはイソボルネオールを生じ、有機酸と触媒を用いまたは用いずして加熱すればエステルを生じ、鹼化してイソボルネオールを製出することができる。

III-1. カンフェンの加水化またはエステル化 カンフェンはエチルジオキソニウムサルフェート性剤で加水されカンフェンヒドレート⁽³⁸⁾を与え、硫酸、ズルホン酸、ヘテロポリ酸などを触媒として、含水アセトン溶液中で加熱すればイソボルネオールを生ずる。しかし、その収率は 40% 前後に止る。これに反し、蟻酸およびトリクロル酢酸などは加熱するだけで、また酢酸は少量の 50% 硫酸の存在下で加温 (50°) すれば収率よくエステル化される。この方法は有名な Bertram-Walbaum 法⁽³⁹⁾で、カンフェンの確認あるいは定量に用いられている。酢酸もまた附加され、桑田、立開⁽⁴⁰⁾らは 130° で 65%、ケイ酸ゲルの存在下で 100° に加熱して 75% の収率で酢酸エステルを得ている。

しかして、工業的には東独の Schering 社⁽⁷⁾を除いて他は凡て Bertram 法によっており、Schering 社では蟻酸を用いている。蟻酸を用いるのは蟻酸エステルは温水で加水分解されてイソボルネオールを与え、アルカリを用いて鹼化する必要がないことと、蟻酸を自社で製造しているためであろう。

なおトリチクレンはカンフェンと同様容易に、しかも速かにエステル化される⁽⁴²⁾が、ボルネーレンは甚だ遅く、かつその生成物はイソボルネールエステルばかりではなく、副成物としてエピイソボルネールエステルを混有

Ⅲ
エンド Ⅳ
エキソ

するようである。

III-2. ボルネオールとイソボルネオール ボルネオールとイソボルネオールはボルナン核の 2-位炭素における-OH 基の立体配位を異にし、前者はエンド (endo)、後者はエキソ (exo) 位をとっている。

しかし、この両種の立体異性体は出発物質または反応条件によって生成される割合が違う。すなわちカンフェンまたはトリチ

クレンを加水化またはエステル化して得たものは主としてイソボルネオール (エキソ型) で、また HCl を附加した塩化物もエキソ型⁽⁴¹⁾が主であり、エンド型が僅かである。ピネンを有機酸でエステル化した場合は収量は少ないがエンド型が増え、特に三酸化ホウ素の存在下で硫酸エステルとした場合はエンド型が主となる。ピネンに HCl を附加してできる塩化ボルネオールもまたエンド型である。

しょう脳に水添する場合、Na-EtOH 法ではエンド型が主であるが、Pt, Pd, Ni, CuCrOなどを触媒として低温で水添すればエキソ型を主とし、高温で行えばエンドが増し、CuCrO 触媒ではエンド型が主体となる。これらを取りまとめたのが第 1 表⁽⁴²⁾で、ボルネオールとイソボルネオールの性状を対比したのが第 2 表である。

第 1 表 合成法別ボルネオール、イソボルネオールの生成割合

原 料	反応方法	反 応 条 件	ボルネ オール %	イソボル ネオール %	しょう 脳 %	融 点	$[\alpha]_D^{25}$
カンフェン	ペルトラム加水	硫酸加水 (55°)	4.2	94.0	—	205~206	$\pm 0^{27}$
トリチクレン	"	"	1.0	95.5	—	204~207	$\pm 0^{28,5}$
α -ピネン	有機酸加水	酢酸・無水酢酸, Hg ₂ SO ₄	29.7	57.1	—	—	—
d-しょう脳	還元	Na, 94% EtOH	71.5	25.9	2.4	204.3~206.5	+20.7 ^{20,5}
"	"	Al-イソプロピレート	52.1	48.1	—	206.2~207.9	+3.3 ^{25,5}
"	接触還元	H ₂ 75 kg/cm ² , CuCrO, 113~118° (2hr)	24.3	75.5	—	209.8~211.8	-18.0 ^{29,1}
"	"	H ₂ 78 kg/cm ² , ラネー Ni, 110~128° (2hr)	10.5	87.0	1.8	211.6~213.3	-18.1 ^{21,0}
"	"	H ₂ 119 kg/cm ² , CuCrO, 136~170° (2hr)	61.5	36.6	0.4	203.1~206	+11.0 ²⁶
"	"	H ₂ 80 kg/cm ² , ラネー Ni, 160~170° (13.5hr)	29.1	58.4	12.7	203.8~205.3	-6.2 ²⁵
dl-イソボルネオール	異性化	H ₂ 79 kg/cm ² , CuCrO, 149~169° (6hr)	60.4	37.8	0.5	203.8~205.5	$\pm 0^{21}$

第 2 表 ボルネオールとイソボルネオールの対比

	ボルネオール	イソボルネオール
m. p. (°C)	203.2~204.1	212.3~213.4
蒸気圧 (mmHg/0°)	14.9/110	38.1/109
$[\alpha]_D^{27,5}$ (Alc.)	+38.95°	+34.00°
溶解度 (ベンゼン, 20°)	27.2%	60.9%
フェニルウレタン m. p. (°C)	138~139	138~139
p-ニトロベンゾエート (°C)	137 (Alc. 難溶)	129 (Alc. 易溶)
オキサレート (°C)	107.5 (Alc. 易溶)	114.6~114.9 (Alc. 難溶)
メタノール硫酸	エーテル化され難い	メチル・エーテルとなる

III-3. ボルネオールの立体

異性化 前記のようにボルネオールにはエンドおよびエキソの両立体異性体があって、しかもこの両立体異性体の生成比が製出の反応条件によってそれぞれ違うことは両異性体が互変異性化 (epimerization) し、平衡

関係にあることを物語る。すでに H. Haller はイソボルネオールを金属ナトリウムと加熱するとボルネオールを生ずることを認めた。しかしこの方法ではイソボルネオールが酸化されてしょう脳となり易いので Rheinische Kampher Fabrik⁽⁴³⁾ ではイソボルネオールをクロヘキサン溶媒中でニッケル触媒を用い、水素 30 気圧、220°で数時間加熱してボルネオールを得る方法を見出した。筆者らも最近ボルネオールの立体異性化⁽⁴⁴⁾について、不均一系と均一系との二つの場合に分けて研究し、不均一系では銅クロマイト触媒を用い、反応温度、溶媒、水素圧力などの影響について実験を行い、反応温度は 140°以上が必要で、溶媒はメタノール、ベンゾール、クロヘキサンなどを用いたがそれらの間では殆んど差がなく、また、水素圧を低下すれば、それだけしょう脳の生成が多くなるが、両異性体の組成比には影響がない。平衡組成はエンド型約 60%、エキソ型約 40% であること

を認めた。

均一系では、アルコキシナトリウムとイソプロポキシアルミニウム (Meerwein-Ponndorf 剤) とについて検討されている、その中アルコキシナトリウムによるイソボルネオールからボルネオールへの立体異性化についてはいまだに数多くの研究⁽⁴⁶⁾が行われ、この場合も金属ナトリウムの場合と同様、開放器中で行えばしょう腦の生成量が多いが、密閉器中水素圧を約 65 気圧、温度 190~200° で長時間加熱して行えばエンド型 65%、エキソ型 35% の平衡組成に達する。またイソプロポキシアルミニウムによる場合はイソプロピルアルコール溶媒中で、溶媒の沸点で湿気の侵入を遮断して長時間加熱すると平衡に達し、そのときの組成はエンド型 75%、エキソ型 25% であって、平衡は他の何れの場合よりもエンド型側へ大きく偏する。またこの場合酸化電位の高いケトン (アセトン) の少量の存在が必要であるし、また反応も促進される。なおこのイソプロポキシアルミニウムは Meerwein-Ponndorf 還元剤としてあまりにも有名であって、これではしょう腦を還元するとき J. M. Jackman⁽⁴⁶⁾ らによればエキソ型ボルネオールが約 70% (旋光度の測定によって定量) できると報告している。しかし筆者らはエキソ型 48%、エンド型 52% (赤外分光分析)⁽⁴²⁾の結果を得ている。この差は反応時間の長短によるものと思われ、還元終了後長く加熱を継続すれば上記のように立体異性化が進みその平衡組成はエンド型 75%、エキソ

型 25% に達する。

IV. ボルネオールの脱水素としょう腦の製出

各種の化学性剤および脱水素触媒によるボルネオールの酸化については古くから研究され、その方法については多数の特許もあるが⁽⁴⁷⁾、しょう腦の工業的製出方法としては、初期にはクロム酸酸化法であったが、後には専ら銅系触媒による脱水素法である。筆者らはアルミナ担持銅クロマイト触媒⁽⁴⁸⁾をパイロットプラントで用い好成績を得ている。その詳細については拙著「しょう腦の合成に関する研究」⁽⁷⁾に譲り、ただ、ここで紹介しておきたいことは、エキソ型はエンド型より低い温度 (130~140°) で速かに脱水素される事実である。これは H. C. Brown らおよび J. Schreiber⁽⁴⁹⁾らの研究によると、一般に第 2 級アルコールの酸化速度は塩基による $\text{H}^\ddagger$ に対する攻撃の難易によってきまり、その難易は立体障害の有無およびその程度によって強く影響を受けるということとよく一致している。

V. 結 び

以上接触異性化脱水素法によるしょう腦の合成について、その要点を記述したが、最後に工業製造工程な

らびに合成と天然両しょう腦の性状の比較などを表示して本稿の結びとしたい。

第 3 表 合成・天然両しょう腦の性状比較

		合 成 し ょ う 腦		天 然 し ょ う 腦	
		粉 末	型 物	粉 末	型 物
m. p.	(°C)	164.5~166.0	165.5~167.5	176.5~178.0	176.5~177.5
[α] _D	(20% alc.)	-0.15(22.8°)	-0.30(23.0°)	+45.35(21.2°)	+45.75(21.5°)
脳 分	(%)	95.45	96.47	99.57	99.83
アルコール分	(%)	3.44	3.41	0.09	0.00
2,4-ジニトロフェニールヒドラゾン	取率 (%)	94.18	96.49	98.61	99.56
	m. p. (°C)	165.5~166.0	165.5~166.0	175.5~176.0	175.5~176.0
	色	黄	黄	橙	橙
デニゲ試験, 沈澱	(cc)	0.05	0.09	0.05	0.07

異性化工程は常圧異性化法, 酢化工程は当量酢化法, 鹼化工程は無溶媒加圧法, 酸化工程は常圧脱水素法による。

合成しょう腦中のアルコール分は主としてボルネオールである。また 2,4-ジニトロフェニールヒドラゾンの色が天然しょう腦の橙に対して黄であるのは光学不活性であるための外敵量に存在するフェンコン, またはアソイドカンフェル⁽⁶⁰⁾によるものと思う。しかして合成しょう腦の用途としては, セルロイド製造, 防虫用, 潤滑油製造その他の工業用原料として支障なく, 一般に使用されている。

〔附言〕 α - および β -ピネン, カンフェン, トリチクレン, ボルニールン, ボルネオール (エンド), イソボルネオール (エキソ) およびしょう腦の定量は特別に記載ない場合の外凡て赤外吸収スペクトルによる定量法⁽⁶¹⁾によっている。

- (1) G. Komppa : *Ber.*, 32, 1421 (1899) ; 34, 2472 (1901) ; 36, 4332 (1903).
- (2) A. Haller : *Bull. Soc. Chim.*, 15, (3)324 (1896).
- (3) J. L. C. Eckett, O. Gassner : *Projektierungen und Apparaturen für die Chemische Industrie*, 1, 76 (1926).
- (4) Ullmans *Encyklopädie der Technischen Chemie*, Aufl. II, Bd. III, 78 (1929).
- (5) L. Schmidt : *D. R. P.* 401,870 (1917) ; *ibid.*, 406,768 (1917) ; *Chem. Zent.*, 1, 229, 1809 (1925).
- (6) J. J. Ritter : *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3322 (1933).
- (7) P. B. Report, 88,811 ; 北島正栄 : 専研報, 特集 (C) しょう腦合成の研究 (1958).
- (8) 池田鉄作 : 樟腦専売史 (日本専売公社), p. 950 (1956).
- (9) 川本時雄 : しょう技報, 7, 137 (1939).
- (10) 平尾子之吉 : 日化, 59, 193 (1938).
- (11) 小野嘉七, 井本 稔 : 工化, 41, 392, 394, 497 (1938).
- (12) T. Funahashi : *J. Sci. of the Hiroshima Univ. Series A*, 18, No. 3, 461 (1955).
- (13) A. Reychler : *Ber.*, 29, 655 (1896).
- (14) *D. R. P.* 153,924, *E. P.* 26,618, *A. P.* 707,270.
- (15) O. Wallach : *Ann.*, 230, 233 (1855).
- (16) 桑田 勉 : 工化, 32, 1154 (1929) ; G. A. Rudakov et al. : *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, 16, 261 (1946).
- (17) *A. P.* 2 393 894
- (18) *J. P.* 211,384 ; *J. P.* 214,313.
- (19) 北島正栄, 中畑孝彦 : 専研報, 95, 5 (1956) ; *J. P.* 225,065 ; 日化テルベン討論会特講 (近畿大学) (1957).
- (20) 斯波忠夫, 池辺 清, 尾崎 萃 : 触媒化学 (化学増刊 2), p. 81 (1957).
- (21) R. C. Hansford : *Ind. Eng. Chem.*, 39, 849 (1947).
- (22) C. L. Thomas : *ibid.*, 41, 2564 (1949).
- (23) A. G. Oblad, T. H. Milliken Jr., G. A. Mills : *Advances in Catalysis*, 3, 199 (1951).
- (24) M. W. Tamel : *Dis. Faraday Soc.*, 270 (1950).
- (25) J. D. Danforth : *J. Phys. Chem.*, 59, 564 (1955).
- (26) J. E. Mapes, R. P. Eischens : *ibid.*, 58, 1059 (1954).
- (27) R. G. Haldeman, P. H. Eramett : *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2917 (1956).
- (28) L. A. Goldblatt, S. Palkin : *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3517 (1941) ; *ibid.*, 67, 2027 (1945).
- (29) F. C. Whitmore : *Ind. Eng. Chem.*, 26, 94 (1934).
- (30) 堀内寿郎 : 触媒, 1, 67 (1948).
- (31) H. C. Brown, J. H. Brewster : *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 467 (1954).
- (32) J. H. Hawkins : *ibid.*, 76, 2669 (1954).
- (33) 北島正栄, 中畑孝彦 : 専研報, 95, 11 (1956).
- (34) C. K. Ingold : *Ann. Reports*, 36, 197 (1939).
- (35) J. D. Roberts, C. C. Lee : *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5009 (1951) ; *ibid.*, 76, 4501 (1954).

- (36) P. R. Schleger : *ibid.*, 80, 1700 (1958).
(37) H. Meerwein, J. Goussen : *Ber.*, 55, 2529 (1922).
(38) O. Aschan : Simonsen's "Terpenes", II, 319, Cambridge University Press (1949).
(39) J. Bertram, H. Walbaum : *J. Pr. Chem.*, 49, 1 (1894).
(40) 桑田 勉, 立開 静 : 工化, 35, 773(1932).
(41) H. Meerwein, K. Emster : *Ber.*, 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922).
(42) 竹下常一, 北島正栄 : 日化, 78, 993(1957).
(43) D. R. P. 408,666.
(44) 竹下常一, 北島正栄 : 日化, 79, 1468(1958).
(45) Y. Asahina et al. : *Ber.*, 69, 343(1936); D. R. P. 212,908.
(46) L. M. Jackman et al. : *J. Chem. Soc.*, 2641 (1949).
(47) P. Sabatier, J.B. Senderens : *C.r.* 136, 738, 921, 983(1903); 小松 茂 : 日化, 46, 1 (1925); 池田鉄作 : *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, 7, 1 (1927); 増本文吉 : 京大理学部紀要[A], 9, 215(1925); S. Yamada : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 16, 187, 239 (1941); 松浦多聞 : 日化, 80, 94 (1959).
(48) 祝原治男, 小菅昭治 : 専研報, 95, 35(1956).
(49) J. Schreiber et al. : *Helv. Chim. Act.*, 38, 1529 (1955).
(50) A. B. Booth : *Am. Perf. Avom.*, 70, 48 (1957).
(51) 竹下常一, 北島正栄 : 工化, 59, 646(1956).