シ ク ロ テ ン の 合 成

佐 藤 菊 正*・鈴 木 茂**

Synthesis of Cyclotene.

Kikumasa SATO* and Shigeru SUZUKI**

シクロテン (2-ヒドロキシ-3-メチルシクロペンタ-2-エン-1-オン) (1) は砂糖を焼いたような甘い芳香を有し、古くから食品香料として珍重されてきた。最近になって (1) がコーヒー豆の重要な香気成分であることが見出され、さらに近年、食品工業の急速な進展は (1) の需要を増加させ、インスタントコーヒー、チョコレート、パン、ケーキ、およびたばこなどの食品、嗜好品の香料としての用途が開かれ、(1) はマルトール (2) とならんで注目された。

しかし、現在この需要にこたえている (1) は主として針葉樹、潤葉樹を炭化または乾留する際に得られる副生成物であり、その有利な合成法が開拓、確立されることが期待されている。(1) は比較的簡単な化合物であるにもかかわらず、ごく最近までその構造が決定されず、(1) の合成に関する研究もあまり多く行われていなくて、有利な合成法も確立されていない現状である。筆者らはこの問題に興味をもち、(1) の合成およびその関連反応について検討いたしましたので、ここにまとめて紹介いたします。

I. 天然物からの発見

(1) は 1912 年に J. Mejerfeld¹⁾ によって木酢(ぶな)の乾留物からはじめて単離され、その化学的諸性質も明らかにされたが、(1) の構造については現在確認された

* 横浜国立大学工学部応用化学科(横浜市内南区大岡町)

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Yokohama National University (Ohkama-machi Minami-ku Yokohama)

** 現在東洋インキ製造株式会社

** Toyo Ink MFG Co., LTD

ものとは異なった式が与えられた。すなわち、(1) の水溶液はリトマス酸性、塩化第 2 鉄で深紫の呈色反応を示し、エノール性水酸基の存在することがわかる。また過マンガン酸カリ水溶液を直ちに退色させるので二重結合が存在している。さらし粉とは呈色反応を示さないのでアミン類ではない。(1) はアルカリ水溶液中でヨウ素とヨウ化カリと反応して、ヨードホルムを与える。アンモニア性硝酸銀水溶液によって銀鏡をつくり、フェーリング溶液を還元する。さらに (1) はフェニルヒドラジンと反応してオサゾンを与え、ヒドロキシルアミンと反応してジオキシム²⁾を与えたので、J. Meyerfeld はジオキシムに (3) 式を与えた。

それ以後、最近までしゅじゅの天然物中から (1) が見出された。すなわち、V.E. Tschitschenko ら³⁾、A.W. Goos ら⁴⁾、A.A. Reiter ら⁵⁾、N. Hellström ら⁶⁾、D. Tischenko ら⁷⁾、U.P. Sumarokov ら⁸⁾ および J. Brendenberg⁹⁾ はそれぞれ別々に“カバ”などの潤葉樹の木酢中または、木材の炭化の際に得られるタール中からフェノール類(グアヤコール、カテコール、ピロガロールおよびそれらの誘導体)、高級脂肪族アルコール類、カルボニル化合物(フランアルデヒド類、チグラルデヒド、およびメチルエチルケトンなど)、および有機酸(酢酸、酪酸、クロトン酸、およびブチロラクトンなど)と共に (1) を見出した。

1954 年に T. Enkvist¹⁰⁾ は以上の人達とは全く異なった方法で木材を処理して、はなはだ興味ある結果を得た。すなわち、針もみを窒素気流中、100°C で 1.7% の水酸化ナトリウム水溶液と 6 時間煮沸し、アルカリ水溶液中から結晶を単離した。この結晶は紫外吸収スペクトル

によって(1)であることが確認された。(1)の収率は木材(針もみ)の0.016%(重量)であった。しかし木材を中性で水と煮沸しても(1)は得られず、また木材をアルカリ水溶液と常温で処理しても(1)は得られなかった。この事実は(1)が木材中にそのままの形で存在していないと考えられる根拠となる。さらに T. Enkvist らは(1)の生成経路を明らかにするためにつぎのような実験を行った。すなわち、ガラクトース、グルコース、フラクトースおよび針もみのヘミセルロースをアルカリ水溶液と煮沸すると(1)が得られたが、針もみから得た酸成分(ウロン酸、パニリン酸およびアセトグアヤコール)をアルカリ水溶液と煮沸しても(1)は得られなかった。この事実は炭水化物がアルカリで分解されてレダクトン(4)と(1)になると考えられる根拠となると推論した。

従来、焙ったコーヒー豆の香気成分はいろいろの化合物が混入しているので、その本質を明らかにすることは困難であった。1963年に M.A. Gianturco ら¹¹⁾は焙ったコーヒー豆から得た Coffee Oil から、ガスクロマトグラフィーによって5つの純粋な化合物を、それぞれ1mg以下であるが得た。それらは紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトルおよび質量スペクトルによって、(1)、(2)、(5)、(6)、および(7)であることを確認した。こ

れは香料の分野にある研究者にとって非常に興味あることである。このように木材を高温処理、または熱アルカリ処理すると、そして焙ったコーヒー豆から(1)が得られたということは天然物中に(1)がそのままの形で存在していない根拠となる。(1)の生成経路に関して、G.I. Fray¹²⁾は注目すべき結果を報告した。すなわち、グリシッドアルデヒド(8)20g、水酸化ナトリウム5g、水100cc、およびアセトン40ccを混ぜて還流すると(1)が0.63g得られた。この生成経路については次のように、グリシッドアルデヒド(8)が水和して、グリセリルアルデヒド(9)となり、これがアセトンと縮合、閉環して(1)となるか、(8)がアセトンと縮合してから、水和

閉環するかのいずれかでであろうと推論した。

このことは T. Enkvist らの結果を支持したこととなる。何となればセルロースや炭水化物を熱アルカリ水溶液で処理すると、アセトンおよび(9)が生成することが確められているからである。

II. シクロテンの構造

(1)は比較的簡単な化合物であるにもかかわらず、最近まで、その構造は明らかにされなかった。というのは5員環の α -ジケトン(10)がエノール化したものが(1)であるか、(11)であるかを化学的方法で決定することができなかったからである。

まず、J. Meyerfeld は(1)をはじめて単離し、その分子中にカルボニル基、エノール性水酸基、二重結合およびメチル基があることを確めたが、それらの相互的位置を決めることができなかった。1926年に C.A. Rojahn ら¹³⁾は(1)の構造を確めた。まず、メチル基がカルボニル基に対して α 位にあるか、 β 位にあるかを明らかにするために、 α 位にメチル基のある α -ジケトン(10)、(10)のエノール体(1)、および(11)、 β 位にメチル基のある α -ジケトン(12)、(12)のエノール体(13)の5つの構造のいずれがシクロテンであるかについて検討した。

これよりさき、H. Staudinger ら¹⁴⁾は β -メチルグルタ

$$\begin{array}{c}
 \text{Cl} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\
 | \quad | \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\
 \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \text{CH} \\
 \quad | \\
 \quad \text{CH}_3 \\
 \text{(16)}
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{HCl}}
 \begin{array}{c}
 \text{Cl} \\
 | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\
 | \quad | \\
 \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}-\text{OH} \\
 \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \text{C} \\
 \quad | \\
 \quad \text{CH}_3 \\
 \text{(17)}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{放置}}
 \begin{array}{c}
 \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad | \\
 \text{H}_3\text{C}_2\text{OOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\
 \text{(18)}
 \end{array}$$

The figure displays two X-ray diffraction patterns, labeled 'a' and 'b', showing Intensity versus 2θ (degrees). Pattern 'a' corresponds to the sample after 10 days in benzene, and pattern 'b' corresponds to the sample after 10 days in water. The x-axis is marked with values 405, 146, 122, and 0. Vertical dashed lines are drawn at $2\theta = 146^\circ$ and 122° to facilitate comparison between the two patterns. Pattern 'a' shows a sharp peak at $2\theta = 146^\circ$ and a smaller peak at $2\theta = 122^\circ$. Pattern 'b' shows a very sharp, intense peak at $2\theta = 146^\circ$ and a broader peak at $2\theta = 122^\circ$.

Fig. 1 Nuclear magnetic resonance spectra of 3-methyl-cyclopent-2-en-2-ol-1-one in *a*. CDCl_3 solution, internal reference tetramethylsilane (parts of the base line are omitted at the broken lines). *b*. pyridine.

(1)の構造が明らかにされたのは、きわめて最近であり、(1)の合成に関する研究はあまり行われていない現状である。そして、現在までに行われた(1)の合成法はいずれも出発原料が入手にくいものであるか、または合成経路のいずれかの段階で著しく収率が低かったりし

で有利な方法が確立されていない。ここでは、今までに研究された合成法を反応という立場からまとめてみようと思います。

- (1) 縮合によって直接シクロテンを合成する方法
- (2) 酸化によって直接シクロテンを合成する方法
- (3) シュウ酸エチルと他のエステルとの縮合で得た

5員環化合物を経てシクロテンを合成する方法以上の3つに分類される。

1. 縮合によって直接シクロテンを合成する方法

G. Dupont ら^{20,21)}はジビニルグリコール (19) を銅触媒を用いて脱水素環化させて (1) を得たが、その反応条件、収率については全く記載がない。

G.I. Fray¹²⁾ はグリシジルアルデヒド (8) とアセトンとをアルカリの存在で縮合させて (1) を収率 2% で得た。

(1) はアルカリに対して非常に不安定なので、樹脂化するために収率が低い。しかし天然物中から (1) が生成する機構を知る手がかりとなる点でこの研究は重要である。しかし、ここにあげた研究は一段階で (1) を得ている点に興味があるが、目的物の収率が非常に低いので合成的見地からはあまり価値がない。

2. 酸化によって直接シクロテンを合成する方法

H. Gault ら²²⁾は M. Bouveault²³⁾の方法で得た 2-メチルシクロペンタン-1-オン (20) を四塩化炭素中で光をあてながら塩素ガスを通じて塩素化して得た塩化物 (21) または (22) (このいずれであるか確認していない) を直ちに加水分解して (1) を得たが、その反応条件、収率については全く記載がない。

I.N. Nazarov ら²⁴⁾はメチルシクロペンテン類をエポキシ化して得たエポキシ体の酸による転位について検討した。すなわち、2-メチルシクロペンタ-2-エン-1-オン (23) をメタノール中で 12% 過酸化水素水、4N の水酸化ナトリウム水溶液と反応させ、2-メチル-2,3-エポ

キシシクロペンタン-1-オン (24) を収率 40% で得た。さらに、このエポキシ体 (24) を 10% の塩酸と 1 夜放置すると、こん跡の (1) が得られた。

H.O. House ら²⁵⁻²⁹⁾は α, β -エポキシケトン類の転位について系統的に研究し、 α, β -エポキシケトン類を転位させて、 α -ジケトン類とする試薬として三フッ化ホウ素が有効であることを見出した。さらに、環状の α, β -エポキシケトン類の転位について、つぎのような興味ある結果を見出した。すなわち、6員環以上の α, β -エポキシケトン類 (25) では環の縮少がおこり、(26) が得られた。5員環の α, β -エポキシケトン (たとえば、3-メチル-2,3-エポキシシクロペンタン-1-オン) (27) からは α -ジケトン (たとえば、シクロテン) (1) がよい収率 (たとえば、80%) で得られた。ここで用いた α, β -エポキシケトン (27) はアセトニルアセトン (28) をアルカリの存在で、環化縮合させて、3-メチルシクロペンタ-2-エン-1-オン (29) を収率 40%³⁰⁾ で得てから、さらに、この不飽和ケトン (29) をメタノール中、水酸化ナトリウムの存在下、過酸化水素水でエポキシ化し、目的の α, β -エポキシケトン (27) を収率 40% で得た。

これらの方法は α, β -エポキシケトンの転位という興味ある反応を含んでいる。しかし (1) の合成という見地からみると出発物質であるそれぞれの 5員環化合物を合成する段階に問題が残ると思われる。

3. シュウ酸エチルと他のエステルとの縮合で得た 5員環化合物を経てシクロテンを合成する方法

J. Lichtenberger ら^{31,32)}は α -メチルグルタル酸ジエチルとシュウ酸ジエチル (30) との縮合によって、5-メチル-3,5-ジカルベトキシシクロペンタン-1,2-ジオン (31) を得た。これを加水分解、脱炭酸して、(1) を得た。し

かし、この反応条件、収率については記載が全くない。

G. Hesse ら^{33,34)}はメチルレダクチン酸を合成するときの中間体として (1) を合成した。また、近年、M.A. Gianturco ら³⁵⁾は焙ったコーヒー豆から得た Coffee Oil からその香気成分として (1)、および (1) の同族体 (5), (6), (7) を見出し、G. Hesse らと同じ方法で (1), (5), (6), および (7) を合成した。グルタル酸ジエチル (32) とシュウ酸ジエチルとの縮合で 3,5-ジカルベトキシシクロペンタン-1,2-ジオン (33) を収率 65% で得た。このジオン (33) をナトリウムエチレートで塩とし、この塩にヨウ化メチルを作用させてメチル化し、5-メチル-3,5-ジカルベトキシシクロペンタン-1,2-ジオン (31) を収率 75% で得た。このジオン (31) を 20% 硫酸で加水分解、脱炭酸させて (1) を得た。この段階の収率については明らかでない。さらに、J. Lichtenberger らが報告した、 α -メチルグルタル酸ジエチル (30) とシュウ酸エチルとの縮合を追試したが、目的の 5-メチル-3,5-ジカルベトキシシクロペンタン-1,2-ジオン (31) は得られなかった。

L.I. Krimen ら³⁶⁾はやや複雑であるが、(1) の新しい合成の特許を発表した。キシレン中にナトリウムエチラートを懸濁させ、プロピオン酸エチルとシュウ酸ジエチルとを縮合させてエトキザリルプロピオン酸エチルのナトリウム塩 (34) とし、さらにアクリル酸エチルを加えて付加反応をさせ、5-メチル-3,5-ジカルベトキシシクロペンタン-1,2-ジオン (31) を得た。このジオン (31) を塩酸と還流して加水分解、脱炭酸させて (1) を得た。全収率 3.6% であった。

佐藤ら³⁷⁾はシュウ酸エチルを用いない新しい合成経路で (1) を合成した。まずアジピン酸ジエチル (35) を Dieckmann 縮合³⁸⁾させて 2-カルベトキシシクロペンタン-1-オン (36) を収率 85% で得た。この β -ケト酸エステル (36) をテトラヒドロフラン中、水素化ナトリウムで塩とし、さらにヨウ化メチルで、0°C においてメチル化して 2-メチル 2-カルベトキシシクロペンタン-1-オン (37) を収率 85% で得た。このメチル体 (37) の酸化について、次の 3 つの酸化について検討した。まず、メチル体 (37) をジオキサン中でセレン酸化すると 2-ヒドロキシ-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタン-2-エン-1-オン (38) が収率 50% で得られた。またメチル体 (37) をエーテル中、0°C で乾燥塩化水素ガスを通じながら亜硝酸-*n*-ブチルを反応させたが、反応生成物が複雑で、それら反応混合物から、それぞれを単離、確認することができなかった。しかし、減圧蒸留しうるもの (混合物) をそのまま直ちに 10N 硫酸で加水分解、脱炭酸させると、低収率 (15%) で (1) が得られた。さらに、メチル体 (37) を臭素化して 2-ブロム-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタン-1-オン (39) とし、この臭化物 (39) をジメチルスルホキシド (以下 DMSO とかく) と 70°C で酸化すると 2-ヒドロキシ-3-ブロム-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタン-2-エン-1-オン (40) が収率 74% で得られた。

DMSO による酸化

なお、2-ヒドロキシ-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタ-2-エン-1-オン (38) を臭素化すると 2-ヒドロキシ-3-ブロム-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタ-2-エン-1-オン (40) となった。さらに、2-ヒドロキシ-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタ-2-エン-1-オン (38) を 10N 硫酸で加水分解、脱炭酸すると (1) が収率 55% で得られた。

ここにまとめた方法は合成的見地から最も重要なものである。

最後に、だそくではあるが、筆者らがアジピン酸ジエチルを出発物質として、すでに紹介した合成経路で (1) を合成した際に、有機反応という面からつぎの二つの点すなわち、a) 2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (36) のメチル化、b) 5-ブロム-2-メチル-2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (39) の DMSO による酸化、について興味ある結果を見出したので、ここに簡単に紹介させていただきたい。

a. 2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (36) のメチル化 2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (36) のメチル化は多くの人々によって報告された^{39~45)}。これらの報告はいずれも 2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (36) をエタノール中、ナトリウムエチラートで塩とし、これにヨウ化メチルを反応させて 2-メチル-2-カ

ルベトキシシクロペンタ-1-オン (37) を収率 60~90% で得た。筆者らはこれらの報告の追試を行ったところ実験結果に再現性がなかった。同一条件で反応を行っても 2-メチル-2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (37) の収率は 30~70% を上下し、アジピン酸ジエチルが相当量副生した。そして (35)、(36) および (37) を蒸留によって分離することが困難であることがわかった。

一方、2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (36) とアジピン酸ジエチル (35) との間には、エタノールの存在下、0°C で [1] 式の平衡^{46, 47)}が、また 2-メチル-2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (37) と α-メチルアジピン酸ジエチル (41)、そして (41) と 5-メチル-2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (42) との間には、エタノールの存在下、30°C で (2) 式の平衡^{46~50)}があることが知られている。

また、F.J. Marshall ら⁵¹⁾はフェニルアセト酢酸エチル (43) もエタノール中、ナトリウムエチラートの存在で、つぎのような開裂がおこるを見出した。

そこで、筆者らはこのメチル化をエタノールの存在しない系で行い、純粋な (37) を収率よく得た。

b. 5-ブロム-2-メチル-2-カルベトキシシクロペンタ-1-オン (39) の DMSO による酸化 DMSO は近年有機溶媒として、また反応試薬として有機化学の分野で注目されてきた。1957 年に N. Cornblum ら⁵²⁾はしゅ

じゅの α -ハロケトンと DMSO と常温で反応させて、相当する α -ジケトンを得ることを見出した。

その後、多くの α -ハロケトンやヨウ化アルキルが DMSO により同じように酸化されることが見出された^{55~58)}。また、アルキルトシレートも同じように酸化されることがわかった^{59~61)}。しかし、この酸化反応を環状 α -ハロケトンについて行った例はほとんどない。1964年に R.N. Iacona ら^{62~63)}がステロイドの α -ハロケトン、4 β -ブロム-3-ケト-5 β -コラン酸メチル (44) を DMSO で酸化して、酸化生成物 (45) と脱臭化水素生成物 (46) を得ている報告があるだけである。

筆者らはこの酸化反応を 5-ブロム-2-メチル-2-カルベトキシシクロペンタン-1-オン (39) に用いれば、2-ヒドロキシ-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタ-2-エン-1-オン (38) が得られることを予想して実験を行ったところ 2-ヒドロキシ-3-ブロム-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタ-2-エン-1-オン (40) がよい収率で得られた。

このように酸化と同時に臭素の移動がおこることを見出したが、この事実は 2-ブロム-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタン-1-オン (39) のみが DMSO 中で示す挙動なのか、一般に環状 α -ハロケトンについてもお

こる現象なのかを明らかにする目的でしゅじゅの環状 α -ハロケトンについて検討し、二三の知見を得た⁶⁴⁾。すなわち、2-ブロム-5-メチル-5-カルベトキシシクロペンタン-1-オン (39) の原型と考えられる α -ブロムシクロペンタノン (47) を DMSO と常温で長時間反応させると低収率ではあるが、酸化と同時に臭素が移動したと考えられる 2-ヒドロキシ-3-ブロムシクロペンタ-2-エン-1-オン (48) が得られた。さらに、 α -ブロムシクロヘキサノン (49) を DMSO と 100°C で 30 分反応させると 2-ヒドロキシ-3-ブロムシクロヘキサ-2-エン-1-オン (50) が収率 34% で得られた。

化合物 (40), (48), および, (50) は紫外, 赤外, 核磁気共鳴スペクトルの測定とそれぞれ相当する α -ジケトン (38), (51) および, (52) の臭素化によって得られた臭素化物と一致したことによって、その構造を確認した。

このように、環状 α -ハロケトンについても酸化と同時に臭素が移動していることが見出されつつあるがさらに、検討をつづけている。

おわりに

以上、新しいタイプの食品香料として最近注目されてきたシクロテンについて、しゅじゅの面から見て、それをまとめたわけではありますが、このような限られた題目についてさえも、興味ある問題が多く含まれているのに驚いております。この小文が 5 員環化合物の化学の発展の一石ともなれば幸甚です。

(昭和 41 年 8 月 19 日受理)

文 献

- 1) J. Meyerfeld, *Chem. Ztg.* **36** 549 (1912)
- 2) G. Gulewitsch, *Ber.* **57** 1645 (1924)
- 3) V.E. Tischtschenko, M.I. Lischkewitsch, L.A.

- Skulskaja, *J. Ang. Chem. [Russ. Shurnal prikladnoi Khimii]* **3** 375 (1930)
- 4) A.W. Goos, A.A. Reiter, *Ind. Eng. Chem.* **38** 132 (1946)
- 5) A.A. Reiter, F.L. Beman, *USP* **2**, 400, 466 (1946)
- 6) N. Hellström, *Acta Polytech.* No. 9 (*Chem. Met. Ser.* **1** No. 2) (in English) **13** (1947)
- 7) D. Tischenko, K. Bardysheva, N. Nosava, *Zhur. Priklad. Khim.* **21** 976 (1948)
- 8) U.P. Sumarokov, M.G. Pershanova, *Zhur. Priklad. Khim.* **27** 656 (1954)
- 9) J. Bredenberg, *Soc. Sci. Fennica. Commentationes Phys. Math.* **24** No. 1 (1959)
- 10) M.A. Gianturco, A.S. Giammarino, R.G. Pitcher, *Tetrahedron* **19** 2051 (1963)
- 11) T. Enkvist, B. Alfredsson, M. Merikallio, P. Pääkönen, O. Järrelä, *Acta. Chem. Scand.* **8** 51 (1954)
- 12) G.I. Fray, *Tetrahedron.* **14** 161 (1961)
- 13) C.A. Rojahn, F. Ruhl, *Arch. Pharm.* **264** 211 (1926)
- 14) H. Staudinger, L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta.* **7** 377 (1924)
- 15) G. Schwarzenbach, Ch. Witter, *Helv. Chim. Acta.* **30** 663 (1947)
- 16) G. Schwarzenbach, Ch. Witter, *Helv. Chim. Acta.* **30** 656 (1947)
- 17) G. Hesse, K. Breig, *Ann.* **592** 120 (1955)
- 18) J. Bredenberg, *Acta. Chim. Chem. Scand.* **13** 1733 (1959)
- 19) V.F. Bystrov, V.P. Lezina, V.M. Dashunin, M.S. Tovbina, *Zh. Obshch. Khim.* **39** (9) 2886 (1964)
- 20) G. Dupont, J. Lussaud, *Ann. de l'Office Nat. des Combustibles liquides* **3** 467 (1929)
- 21) G. Dupont, E. Urion, *Compt. rend.* **197** 158 (1933)
- 22) H. Gault, J. Burkhard, *Compt. rend.* **205** 1416 (1937)
- 23) M. Bouveault, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **47** 301 (1930)
- 24) I.N. Nazarov, A.A. Ahrem, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR Otdel Khim. Nauk.* **2** 1383 (1956); *C.A.* **51** 8021 (1957)
- 25) H.O. House, R.L. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1488 (1957)
- 26) H.O. House, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1235 (1954)
- 27) H.O. House, D.J. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 6525 (1955)
- 28) H.O. House, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 2298 (1956)
- 29) H.O. House, R.L. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 4394 (1956)
- 30) R.M. Acheson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* 1493 (1951)
- 31) J. Lichtenberger, G. Gabriel, *Bull. Soc. Chim. France* [5] **4** 1978 (1937)
- 32) J. Lichtenberger, *FP* 839, 062 (1939); *C.A.* **33** 8213 (1939)
- 33) G. Hesse, K.W.F. Böckmann, *Ann.* **563** 37 (1949)
- 34) G. Hesse, E. Bücking, *Ann.* **563** 31 (1949)
- 35) M.A. Gianturco, P. Friede, *Tetrahedron* **19** 2039 (1963)
- 36) L.I. Krimen, Skokie, O.L. Norman, *USP* **2**, 865,962 (1958)
- 37) 佐藤菊正, 鈴木茂, 平井孝幸, 第10回香料, テルペン, 精油化学討論会講演; K. Sato, S. Suzuki, Y. Kojima, *J. Org. Chem.* **32** No. 2 (1967) に掲載予定
- 38) 投稿中 *Org. Synth. Coll. Vol.* **II** 116
- 39) L. Bouveault, *Bull. Soc. Chim. France* [3] **21** 1021 (1899)
- 40) A. Haller, R. Cornubert, *Bull. Soc. Chim. France.* [4] **39** 1626 (1926)
- 41) M.E. Dobson, J. Ferns, W.H. Perkin, Jr., *J. Chem. Soc.* **95** 2010 (1909)
- 42) I.N. Nazarov, *Izvest. Acad. Nauk. SSSR Otdel. Khim. Nauk.* **1953** 889
- 43) L.H. Klemm, H. Ziffer, *J. Org. Chem.* **20** 182 (1955)
- 44) R. Mayer, *Ang. Chem.* **68** 169 (1956)
- 45) M. Rysseberg, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **35** 311 (1926); *Bull. Class. Sci. Acad. roy. Belg.* [5] **12** 171 (1926); *Chem. Zentr.* **1926** II 1846
- 46) R.I. Reed., M.B. Thornley, *J. Chem. Soc.* 2148 (1954)
- 47) K. Sisido, K. Utimoto, T. Isida, *J. Org. Chem.* **29** 2781 (1964)
- 48) L. Nicole, L. Berlinguet, *Can. J. Chem.* **40** 353 (1962)
- 49) R. Chakravarti, *J. Chem. Soc.* 1315 (1953)
- 50) M. Bouveault, R. Locguin, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **3** 432 (1908)
- 51) F.J. Marshall, W.N. Cannon, *J. Org. Chem.* **21** 245 (1956)
- 52) N. Cornblum, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 6562 (1957)
- 53) R.T. Major, H.J. Hess, *J. Org. Chem.* **23** 1563 (1958)
- 54) I.M. Hunsberger, J.M. Tien, *Chem. & Ind.* (London) 88 (1957)
- 55) A.P. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1964** 520
- 56) H.R. Nace, J.J. Monagle, *J. Org. Chem.* **24** 1792 (1959)
- 57) E.J. Moriconi, A.J. Fritsch, *J. Org. Chem.* **30** 1542 (1965)
- 58) S.G. Smith, S. Winstein, *Tetrahedron* **3** 317 (1958)
- 59) N. Cornblum, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4113 (1959)
- 60) H.R. Nace, *USP* **2**, 888,488 (1959)
- 61) D.N. Jones, M.A. Saeed, *J. Chem. Soc.* **1963** 4657
- 62) I.M. Hunsberger, AD-26,411U .S. Department of Commerce, Office of Technical Service (1959)
- 63) R.N. Facona, A.T. Rowland, H.R. Nace, *J. Org. Chem.* **29** 3495 (1964)
- 64) 佐藤菊正, 児島靖彦, 未発表