(昭和 47 年 7 月 3 日受理)

1-メチル-3-メトキシ-7-イソプロピル ナフタリンの合成

安 達 和 郎*

Synthesis of 1-Methyl-3-methoxy-7-isopropyl-naphthalene

Kazuo ADACHI*

1-Methyl-3-methoxy-7-isopropyl-naphthalene, the 3-methoxy derivative of eudalene, was synthesized from *m*-cresol. The Grignard reagent of 4-bromo-3-methylanisole (1) was converted to give 3-(4-methoxy-2-methylphenyl)succinic acid (4), which was dehydrated with P_2O_5 to give the acid anhydride (5). The Friedel-Crafts reaction of (5) using $AlCl_3$ yielded 7-methoxy-5-methyl-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-3-carboxylic acid (6). 6-Methoxy-8-methyl-2-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (9), obtained by the reduction followed by the methylation of (6), yielded 1-methyl-3-methoxy-7-isopropyl-naphthalene (10) along with the thiophene derivative (12) by heating with sulfur. The demethylation of (10) afforded 4-methyl-6-isopropyl-2-naphthol (11).

概 要

m-クレゾールから合成した 4-ブロム-3-メチルアニソール (1) の Grignard 試薬をホルムアルデヒドと反応させ、塩化物を経てエタン-1,1,2-トリカルボン酸トリエチルと縮合し、加水分解、脱炭酸して 2-(4-メトキシ-2-メチルベンジル) コハク酸 (4) を得た。7-メトキシ-5-メチル-1-オキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-3-カルボン酸 (6) を得るためには (4) の酸無水物をニトロベンゼン中で無水塩化アルミニウムを触媒とする Friedel-Crafts 型分子内環化が効果的であることを見出した。ケトカルボン酸 (6) を還元し、そのメチルエステルにヨウ化メチルマグネシウムを反応させ、イオウで脱水素した。1-メチル-3-メトキシ-7-イソプロピルナフタリン (10) および副生した含イオウ化合物について検討した。

* 大阪工業大学応用化学科 ()

* Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology ()

I. 緒 言

セスキテルペン系の炭化水素やアルコール類はイオウと加熱し、脱水素するとカダリンあるいはオイダリンのごときナフタリン系炭化水素を生ずる¹⁾。Pfau, Plattner ら²⁾はセスキテルペンケトン の β -ベチボンをパラジウムと加熱し、また Naves, Perrottet ら³⁾は α -ベチボンをセレンと加熱し、それぞれ脱水素反応生成物からフェノール性物質としてオイダリン誘導体の 4-メチル-6-イソプロピル-2-ナフトールを単離し、さらにこの物質のメチル化で 1-メチル-3-メトキシ-7-イソプロピルナフタリンを得た。

著者は今回 *m*-クレゾールを出発原料として下記の経路により 1-メチル-3-メトキシ-7-イソプロピルナフタリン (3-メトキシオイダリン) (10) を合成し、(10) の脱メチル化によって 4-メチル-6-イソプロピル-2-ナフトール (3-ヒドロキシオイダリン) (11) を合成した。またこのさい副生物として (10) とイオウとの反応によって生成した 3,9-ジメチル-7-メトキシナフト [1,2-b] チオフェン (12) が得られた。

II. 結果と考察

1. 2-(4-メトキシ-2-メチルベンジル) コハク酸 (4) の合成

4-ブロム-3-メチルアニソール (1) の Grignard 試薬とホルムアルデヒドとの反応で生じた 4-メトキシ-2-メチルベンジルアルコールを塩化ベンジル誘導体とした。この塩化物は不安定であるので蒸留精製することなくエタン-1,1,2-トリカルボン酸トリエチルと縮合して 3-(4-メトキシ-2-メチルフェニル) プロパン-1,2,2-トリカルボン酸トリエチル (2) に導いた。塩化ベンジル誘導体を得るさいに置換ベンジルアルコールと濃塩酸との反応時間が 15 分間, 30 分間および 1 時間と長くなるにしたがってトリエステル (2) の収率はそれぞれ 47.4%, 40.6% および 33.0% と低下することが認められた。

(2) の加水分解で生じた 3-(4-メトキシ-2-メチルフェニル) プロパン-1,2,2-トリカルボン酸 (3) は水層に溶解したままであった。

(3) を油浴中で加熱すると脱炭酸して 2-(4-メトキシ-2-メチルベンジル) コハク酸 (4) を生成した。

2. 7-メトキシ-5-メチル-1-オキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-3-カルボン酸 (6) の合成

(4) をベンゼン中で五酸化リントと還流したのちに得られる 2-(4-メトキシ-2-メチルベンジル) コハク酸無水物 (5) の IR では環状酸無水物に特有な 5.39 および 5.66 μ に 2 本の吸収が認められた。

(5) を塩化アルミニウム触媒を用いて分子内 Friedel-Crafts 反応を行ない, 7-メトキシ-5-メチル-1-オキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-3-カルボン酸 (6) に

導いた。ベンゼン中でこの反応を行なったときには反応生成物が溶解しないので収率は 35% であったが, ニトロベンゼン中では均一溶液となって反応は円滑に進行した。また二硫化炭素を溶媒に用いたときには (5) が回収されただけであった。

Hill ら⁴⁾の方法に準じて (4) を無水塩化第二スズと還流したさいには大部分の未反応原料が回収され, (6) およびベンゼンに不溶の mp 205~207°C を示す物質が少量得られただけであった。高融点物質は (6) に近い元素分析値を示すことから五員環を持つ異性体を生じたものと考えられる。

さらに硫酸による閉環反応⁵⁾を (4) について試みたが, 環化生成物は得られなかった。硫酸中でスルホン化を受けたものと考えられる。

(6) のメチルエステルは IR で 5.78 および 5.94 μ にそれぞれエステルおよびケトンによるカルボニル基の吸収が認められ, NMR スペクトルの 2.72 および 2.97 ppm にある 2 組の二重線は 2 個のメチレンプロトンに対応し, これと重なって多数に分裂したメチンプロトンのシグナルが認められた。

3. 6-メトキシ-8-メチル-2-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン (9) の合成

(6) を Clemmensen 法で還元して 6-メトキシ-8-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-2-カルボン酸 (7) とした。(6) の IR で認められた 5.88 および 5.94 μ の吸収は還元によりケトンカルボニル基の吸収が消失し (7) では 5.88 μ だけを示した。

(7) のメチルエステルにヨウ化メチルマグネシウムを反応させ, 塩化アンモニウムで分解して 6-メトキシ-8-

メチル-2-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン (9) とした。(9) では 5.78μ の吸収は消失し、水酸基による 3.00μ の強い吸収が現われた。第三級アルコール (9) は 200°C に加熱しても脱水は起こらなかった。

4. 1-メチル-3-メトキシ-7-イソプロピルナフタリン (3-メトキシオイダリン) (10) の合成 (9) をイオウと混合して加熱すると脱水、脱水素が同時に起こり、1-メチル-3-メトキシ-7-イソプロピルナフタリン (3-メトキシオイダリン) (10) を生じた。ガスクロマトグラフィーではただ1個のピークを示し、元素分析値は計算値と一致した。

(10) を酢酸中で48% 臭化水素酸と加熱脱メチル化して得られた4-メチル-6-イソプロピル-2-ナフトール (11) はベチボンの脱水素で得られたフェノール性物質²⁾に示されている融点に一致し、(11) およびそのピクレートの元素分析値はそれぞれ計算値と一致した。

5. 脱水素反応の副生物について (9) をイオウで処理した反応生成物を減圧蒸留し、低沸点の (10) を分離したのち bp $183\sim 204^\circ\text{C}/4\text{mmHg}$ で留出する橙赤色に着色した粘稠な油状物を得た。

高沸点留分は冷後結晶化し、mp $97\sim 99^\circ\text{C}$ の黄色針状晶となった。ナトリウムと融解した試料がニトロブルシッドナトリウムで呈色することからイオウの存在を示し、この物質およびそのピクレートの元素分析値はそれぞれ $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OS}$ および $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8\text{S}$ に対応する結果を与えた。NMRスペクトルでは (10) に認められたイソプロピル基の存在を示す 1.34 ppm (二重線, 6H , $\text{CH}-\text{CH}_3$) および 3.00 ppm (一重線, 1H , $-\text{CH}-$) は消失し、新たに 2.45 ppm (二重線, 3H) に1個のメチル基に相当するシングナルが現われた。

以上の結果はオイダリンをイオウと加熱したさいに含イオウ複素環化合物の3,9-ジメチルナフト [1,2-b] チオフェン⁶⁾が生成したのと同様に3-メトキシオイダリン (10) がイオウと反応して3,9-ジメチル-7-メトキシナフト [1,2-b] チオフェン (12) を副生したことを示すものである。

III. 実 験

1. 3-(4-メトキシ-2-メチルフェニル) プロパン-1,2,2-トリカルボン酸 (3) の合成 4-ブロム-3-メチルアニソール (1) (bp $91^\circ\text{C}/4\text{mmHg}$) は Huston ら⁷⁾の方法に準じて *m*-クレゾールから4-ブロム-*m*-クレゾール (mp $59\sim 60^\circ\text{C}$) を経て合成した。

(1) 44g (0.22 mol) とマグネシウム 5.6g (0.23 g atom)

および乾燥エーテル 100 ml とから調製した Grignard 試薬に、乾燥したパラホルムアルデヒド 15 g を熱分解して発生させたホルムアルデヒドを乾燥チッ素ガスで導入した。氷冷下に数時間かきまぜたのち一夜放置した。碎氷 100 g と塩化アンモニウム 13 g を加えて分解した。エーテル層は無水炭酸カリウムで乾燥し、溶剤を蒸発させた。残査に濃塩酸 70 ml を加え、 30°C で15分間かきまぜたのち氷水で希釈しベンゼンで抽出した。抽出液は水洗し、塩化カルシウムで乾燥した。

マロン酸ジエチルとブロム酢酸エチルとの縮合で得たエタン-1,1,2-トリカルボン酸トリエチル 39.3 g (0.16 mol) をエタノール 50 ml 中でナトリウム 3.7 g (0.16 g atom) と反応させた。この溶液に上記塩化物のベンゼン溶液を 25°C で滴下し、 50°C で9時間かきまぜて縮合した。溶剤を除き減圧蒸留して3-(4-メトキシ-2-メチルフェニル) プロパン-1,2,2-トリカルボン酸トリエチル (2) 45.5 g を得た。(1) からの収率 54.4% , bp $212^\circ\text{C}/4\text{ mmHg}$. IR: $5.78, 6.70, 7.78, 8.49, 9.62, 11.61\mu$

(2) 76.0 g (0.20 mol) をエタノール 250 ml 中で85% 水酸化カリウム 43.5 g (0.66 mol) と5時間還流した。エタノールを蒸留して除き、残査を水 100 ml に溶解し、濃塩酸 65 ml で酸性にした。析出した中性物質 (mp $68\sim 69^\circ\text{C}$) を除き、エーテルで抽出し、3-(4-メトキシ-2-メチルフェニル) プロパン-1,2,2-トリカルボン酸 (3) 52.7 g を得た。収率 89.0% 。エーテル・石油エーテル混合液から再結晶して微粉末結晶, mp 168°C (分解)。IR: $5.76, 5.86, 8.32, 8.92, 9.48, 11.60\mu$

2. 2-(4-メトキシ-2-メチルベンジル) コハク酸 (4) の合成 (3) 62.2 g (0.21 mol) を油浴中で $200\sim 220^\circ\text{C}$ に2時間加熱して脱炭酸した。残査に四塩化炭素を加えると結晶化した。ろ過し、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解し、活性炭で処理し、塩酸性にして析出した結晶を希エタノールから再結晶して2-(4-メトキシ-2-メチルベンジル) コハク酸 (4) 42.9 g を得た。収率 81.1% , 結晶性微粉末, mp $136\sim 137^\circ\text{C}$. IR: $5.86, 6.22, 6.68, 7.98, 9.56, 10.63, 11.52, 12.24\mu$

分析値 C 61.79% ; H 6.66%

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ としての計算値 C 61.89% ; H 6.39%

3. 7-メトキシ-5-メチル-1-オキソ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-3-カルボン酸 (6) の合成

i. 2-(4-メトキシ-2-メチルベンジル) コハク酸無水物 (5) の合成 (4) 10.0 g (0.038 mol) を乾燥ベンゼン 100 ml および五酸化リン 30 g と混合し、室温で2時間、さらに還流下に3時間かきまぜた。冷後碎氷 100 g を加えてかきまぜたのち、静置してベンゼン層を分離

し、水洗、乾燥したのち溶剤を除いた。油状残渣として得られた 2-(4-メトキシ-2-メチルベンジル) コハク酸無水物 (5) 9.0 g はやがて結晶化した。収率 96.8%。多量のエーテルから再結晶したものはプリズム状の結晶, mp 87°C. IR: 5.39, 5.66, 6.20, 6.34, 7.96, 8.16, 9.48, 10.90, 11.41, 14.20 μ

分析値 C 66.48%; H 6.22%

$C_{13}H_{14}O_4$ としての計算値 C 66.65%; H 6.02%

ii. (5) の塩化アルミニウムによる Friedel-Crafts 反応 ニトロベンゼン 70 ml に無水塩化アルミニウム 14 g (0.104 mol) を溶解した液に, (5) 8.0 g (0.034 mol) のニトロベンゼン (30 ml) 溶液を 15°C で滴下した。そのまま 3 時間かきまぜたのち碎氷 100 g と濃塩酸 15 ml を加え分解した。析出した 7-メトキシ-5-メチル-1-オキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-3-カルボン酸 (6) の結晶をろ過して 5.7 g を得た。ニトロベンゼン溶液からは炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出して第二結晶 1.6 g を得た。収率 91.2%。50% メタノールから再結晶して微細な針状結晶, mp 153~154°C. IR: 5.88, 5.94, 6.22, 6.78, 7.66, 9.48, 11.67 μ

分析値 C 66.60%; H 6.04%

$C_{13}H_{14}O_4$ としての計算値 C 66.65%; H 6.02%

セミカルバゾン: 多量のエタノールで洗浄して結晶性微粉末, mp 254°C (分解)

メチルエステル: エーテルから再結晶してウロコ状の結晶, mp 127~128°C. IR: 5.78, 5.94, 6.20, 6.75, 7.46, 8.25, 9.00, 9.43, 11.24 μ . NMR: 2.28 ppm (一重線, 3H, Ar-CH₃), 2.72 および 2.97 ppm 付近 (それぞれ二重線, 5H, -CH₂-CH-CH₂-), 3.69 および 3.79 ppm (それぞれ一重線, 6H, -OCH₃ および -COOCH₃), 6.82 および 7.22 ppm (それぞれ二重線, 2H, Ar-H)。

分析値 C 67.93%; H 6.71%

$C_{14}H_{16}O_4$ としての計算値 C 67.73%; H 6.50%

iii. (4) の塩化第二スズによる Friedel-Crafts 反応 (4) 25.2 g (0.10 mol) に無水塩化第二スズ 117 g (0.45 mol) を加え 1.5 時間還流した。冷後碎氷 200 g と濃塩酸 50 ml で分解した。エーテルで抽出し、樹脂状物 18.5 g を得た。これをジメチル硫酸でメチル化して、エーテル難溶性の結晶状エステル 4.6 g (mp 126~127°C) と液状エステル 8.9 g (bp 180~183°C/5mmHg) を得た。

液状エステルはエタノール中水酸化カリウムでケン化して mp 136~137°C の結晶 7.9 g を得た。(4) と混融して融点降下を認めなかった。

結晶性エステル 2 g をケン化して mp 147~177°C の

粗カルボン酸 1.6 g を得た。ベンゼンから分別再結晶し、可溶性部は希メタノールから再結晶したのち (6) と混融して融点降下を認めなかった, mp 153~154°C。

ベンゼン不溶性部は希メタノールから再結晶して mp 205~207°C. IR: 5.90, 5.94, 6.20, 6.76, 8.06, 9.45, 11.70, 12.80 μ 。

分析値 C 66.43%; H 5.55%

$C_{13}H_{14}O_4$ としての計算値 C 66.65%; H 6.02%

4. 6-メトキシ-8-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-2-カルボン酸メチル (8) の合成 (6) 11.7 g (0.05 mol) を亜鉛末 35 g から調製した亜鉛アマルガムと濃塩酸 70 ml, 水 15 ml およびトルエン 35 ml と混合し, 4 時間還流下にかきまぜた。濃塩酸 25 ml を追加し, 2 時間還流を続け還元した。トルエン 40 ml を加えろ過し, トルエン層を水洗し溶剤を除いた。結晶性残渣を希メタノールから再結晶して微細なプリズム状結晶の 6-メトキシ-8-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-2-カルボン酸 (7) 9.6 g を得た。収率, 87.3%, mp 131~132°C. IR: 5.88, 6.20, 6.74, 7.71, 8.32, 8.71, 9.46, 11.88 μ . NMR: 2.18 ppm (一重線, 3H, Ar-CH₃), 2.78 ppm 付近 (複雑, 7H, -CH₂-および -CH<), 3.68 ppm (一重線, 3H, -OCH₃), 6.32 および 6.44 ppm (それぞれ二重線, 2H, Ar-H), 11.20 ppm (幅広い, 1H, -CO₂H, 重水処理により消失)。

分析値 C 70.79%; H 7.13%

$C_{13}H_{16}O_3$ としての計算値 C 70.89%; H 7.32%

(7) 10.0 g (0.0455 mol) を炭酸カリウム 7.6 g (0.055 mol) と水 50 ml に溶解し, ジメチル硫酸 12.0 g (0.0955 mol) を 40°C で滴下した。40°C で 3 時間かきまぜてメチル化した。油状物をエーテルで抽出し, 減圧蒸留して 6-メトキシ-8-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン-2-カルボン酸メチル (8) 8.3 g を得た。収率 78.0%, bp 166°C/4 mmHg. IR: 5.78, 6.21, 6.74, 7.70, 8.70, 9.47, 11.71 μ . NMR: 2.10 ppm (一重線, 3H, Ar-CH₃), 2.58 ppm 付近 (複雑, 7H, -CH₂-および -CH<), 3.61 ppm (一重線, 6H, OCH₃ および CO₂CH₃), 6.28 および 6.40 ppm (それぞれ二重線, 2H, Ar-H)。

(8) をエーテルで抽出した残りの水溶液からは塩酸性にして未反応の (7) 1.1 g を回収した。

5. 6-メトキシ-8-メチル-2-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン (9) の合成 乾燥エーテル 200 ml 中でヨウ化メチル 34.5 g (0.24 mol) とマグネシウム 5.9 g とから調製したヨウ化メチルマグネシウム溶液に, (8) 18.7 g (0.08 mol) をエーテル 50 ml に溶解して氷冷下に加えた。8 時間氷冷下に

かきまぜ、一夜放置後1時間還流して反応を終った。碎氷 200g と塩化アンモニウム 13.0g を一度に加え分解し、エーテル層を分ち、水洗し、無水炭酸カリウムで乾燥した。エーテルを除き、残査を石油エーテルから再結晶して微粉末状の 6-メトキシ-8-メチル-2-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリン (9) 17.5g を得た。収率 93.6%, mp 71~72°C. IR: 3.00, 6.20, 6.72, 7.25, 7.34, 8.32, 8.68, 9.45, 10.80, 11.78 μ .

分析値 C 76.59%; H 9.58%

$C_{15}H_{22}O_2$ としての計算値 C 76.88%; H 9.46%

6. 1-メチル-3-メトキシ-7-イソプロピルナフタリン (3-メトキシオイダリン) (10) の合成 (9) 16.0g (0.068 mol) にイオウ 2.4g (0.075 atom) を加え、200~240°C に4時間加熱した。反応生成物をエーテルに溶解し、水酸化ナトリウム水溶液で洗い、水洗し、溶剤を除いたのち減圧蒸留して bp 149~159°C/4 mmHg の留分 10.8g と bp 183~203°C/4 mmHg の留分 2.6g を得た。どちらも冷後結晶状に固化した。

低沸点留分の 1-メチル-3-メトキシ-7-イソプロピルナフタリン (3-メトキシオイダリン) (10) はエタノールから再結晶してウロコ状結晶, mp 62.5~63.5°C (文献値²⁾ mp 63.5~64°C), bp 146~147°C/4 mmHg. IR: 3.42, 6.14, 6.22, 7.23, 7.33, 8.56, 9.45, 11.19, 11.76 μ . NMR: 1.34 ppm (二重線, 6H, $C-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}}$), 2.58 ppm (一重線 3H, Ar-CH₃), 3.00 ppm (多重線, 1H, -CH₂-), 3.79 ppm (一重線, 3H, OCH₃), 6.80~7.57 ppm (多重線, 5H, Ar-H)。

ピクレート、赤橙色針状結晶 (エタノール), mp 123.5~124.5°C (文献値²⁾ mp 125.5~126°C)。

スチフネート: エタノールから再結晶して黄橙色針状結晶, mp 104~105°C。

高沸点留分の 3,9-ジメチル-7-メトキシナフト [1,2-b] チオフェン (12) は石油エーテルから再結晶して黄色針状結晶, mp 97~99°C. IR: 6.22, 7.09, 7.20, 7.29, 7.46, 7.89, 8.56, 9.45, 11.76, 12.79 μ . NMR: 2.45 ppm (二重線, 3H, チオフェン環-CH₃), 2.90 ppm (一重線, 3H, ナフタリン環-CH₃), 3.83 ppm (一重線, 3H, OCH₃), 6.96~7.52 ppm (多重線, 5H, Ar-H)。

分析値 C 74.49%; H 5.60%

$C_{15}H_{14}OS$ としての計算値 C 74.34%; H 5.82%

ピクレート: エタノールから再結晶して赤かっ色針状結晶, mp 160°C。

分析値 C 53.40%, H 3.44%; N 8.56%

$C_{21}H_{17}N_3O_8$ S としての

計算値 C 53.50%, H 3.63%; N 8.91%

7. 4-メチル-6-イソプロピル-2-ナフトール (3-ヒドロキシオイダリン) (11) の合成 (10) 1.0g を氷酢酸 10ml および 48% 臭化水素酸 20ml と混合し、10時間還流下にかきまぜた。反応混合物を水 200ml で希釈し、析出した油状物をエーテルで抽出した。エーテル抽出液は十分に水洗したのち溶剤を除いた。油状残査はまもなく結晶状に固化した。石油エーテルから再結晶して綿状にからみ合った細い針状結晶として 4-メチル-6-イソプロピル-2-ナフトール (11) 0.7g を得た。収率 74.8%, mp 85~85.5°C (文献値 mp 84~84.5°C²⁾, 85~85.5°C³⁾). IR: 2.98, 3.40, 6.22, 7.16, 7.38, 8.20, 8.74, 11.70 μ .

ピクレート: ベンゼンから再結晶して橙色微細な針状結晶, mp 142~143°C。

分析値 C 55.84%; H 4.43%; N 9.57%

$C_{20}H_{19}N_3O_8$ としての

計算値 C 55.94%; H 4.46%; N 9.79%

本研究に際してご懇篤なご指導を賜りました近畿大学理工学部平尾子之吉教授に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) L. Ruzicka, J. Meyer, M. Mingazzini, *Helv. Chim. Acta* **5** 345 (1922)
- 2) A. St. Pfau, Pl. A. Plattner, *ibid.* **23** 768 (1940)
- 3) Y.R. Naves, E. Perrottet, *ibid.* **24** 3 (1941)
- 4) P. Hill, W.F. Short, *J. Chem. Soc.* **1936** 317
- 5a) M.C. Kloetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 1708 (1940)
- b) R.N. Chakravarti, *J. Ind. Chem. Soc.* **20** 393 (1943); *Chem. Abst.* **39** 515 (1945)
- c) W. Cocker, B.E. Cross, A.K. Fateen, C. Lipman, E.R. Stuart, W.H. Thompson, D.R.A. Whyte, *J. Chem. Soc.* **1950** 1781
- 6) S. Kurokawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 1454 (1970)
- 7) R.C. Huston, J.A. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 1504 (1932)