

テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート (1-) による 第二級アルコール類の酸化反応

Oxidation of Secondary Alcohols with Tetraalkylammonium Dichlorobromate (1-)

木村 憲喜 宇野 敦子 杉江 直子
西辻 ユカリ 中村 文子 根来 武司

Noriyoshi KIMURA Atsuko UNO Naoko SUGIE

Yukari NISHITSUJI Fumiko NAKAMURA Takeshi NEGORO

(和歌山大学教育学部化学教室)

2009年10月5日受理

Abstract

The oxidation of secondary alcohols with tetrabutylammonium dichlorobromate (1-) in the presence of a buffer (aqueous $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) gave the corresponding ketones in good yields. The reaction of aromatic alcohols such as benzhydrol and 9-fluorenone depends on the oxidation methods and gave the ketones with a small amount of the brominated products.

1. 緒言

第二級アルコール類を酸化してケトン類を合成する酸化反応はよく知られている。一般に使用される酸化剤としては、金属触媒下の酸素、クロム酸、二酸化マンガン、四酢酸鉛、バナジウム化合物、過酸化水素および過酸化物、ジメチルスルホキシド等が挙げられる¹⁾。またカルボニル基による酸化 (Oppenauer酸化) も使用される²⁾。

一方、ハロゲン類も酸化剤として使用され、臭素(または塩素)–ヘキサメチルホスホルアミド³⁾、次亜塩素酸ナトリウム⁴⁾、次亜塩素酸カルシウム⁴⁾、ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロマイド⁵⁾等が報告されている。

しかしながら、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート (1-) による第二級アルコール類の酸化反応については報告されていない。著者等は先にテトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート (1-) によるヒドロキノン類⁶⁾、ベンジルアルコール類⁷⁾、およびスルフィド類⁸⁾の酸化反応について研究し、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート (1-) は、有効な酸化剤であることを報告した。そこで本報では、テトラアルキルアンモニウムジクロロブロメート (1-) と有機化合物の反応に関する研究の一環として、第二級アルコール類の酸化反応について報告する⁹⁾。

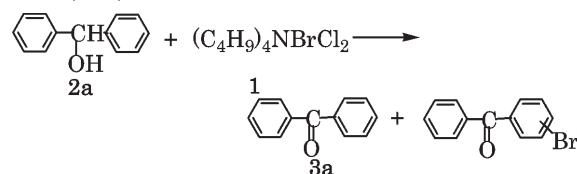
2. 結果および考察

テトラブチルアンモニウムジクロロブロメート (1-

-) (1) と第二級アルコール(2)の反応を、リン酸水素二ナトリウム12水和物 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 存在下ヘキサン(又は四塩化炭素)–水系及び酢酸ナトリウム3水和物 ($\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 存在下酢酸–水系で行なった(表1)。

図1に示すように、酢酸ナトリウム3水和物存在下酢酸–水系でのベンズヒドロール (2a) と1の反応(実験条件A)は、99%収率でベンゾフェノン (3a) を与えたが、ガスクロマトグラフ分析は少量の臭素置換されたベンゾフェノンの存在を示した。一方リン酸水素二ナトリウム12水和物存在下ヘキサン–水系での反応(実験条件B)は、純粋なベンゾフェノン (3a) を96%の収率で与えた。

図1 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBrCl}_2$ (1)によるベンズヒドロール (2a) の酸化反応



実験条件A: 酢酸、水、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

99.7% 0.3%

実験条件B: ヘキサン、水、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

100% -

(相対比はガスクロマトグラフ分析によって決定)

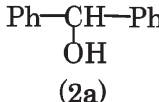
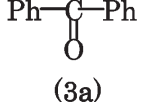
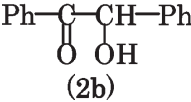
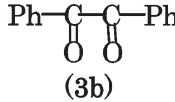
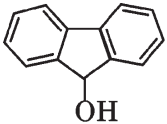
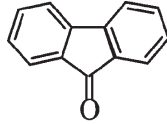
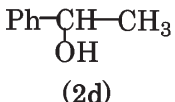
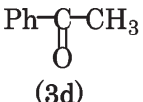
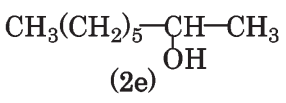
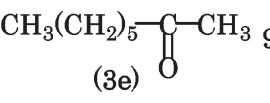
この結果は、リン酸水素二ナトリウム12水和物存在下ヘキサン-水系(実験条件B)下での酸化反応では、ベンゼン環に対する臭素置換反応が起こらないことを示す。

表1 (Run 3、4、5)に示すように、ベンゾイン(2b)の1による酸化反応は、実験条件A、実験条件B、実験条件C(リン酸水素二ナトリウム12水和物存在下四塩化炭素-水系)いずれにおいても高収率でベンジル(3b)を与え、ベンゼン環がハロゲン化された化合物は、ガスクロマトグラフ分析および質量分析によって検出されなかった。

実験条件A下での9-フルオレノール(2c)の1による酸化反応は酸化生成物のフルオレン-9-オン(3c)の他に、臭素置換された化合物を相当量与えた(図2)。実験条件B下においても少量の臭素置換された3cがガスクロマトグラフおよび質量分析によって確認された。このことは、実験条件には依存するが、芳香族求電子置換反応を受けやすい芳香族アルコール類は、副生成物の臭素置換化合物を生成する傾向があることを示している。

ところで、実験条件A下での1-フェニルエタノール(2d)と1の反応は、生成物のアセトフェノン(3

表1 テトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (1)による第二級アルコール類の酸化

Run	原料	実験方法 ^{a)}	反応温度/°C	反応時間/h	生成物	収率(% ^{b)}
1	 (2a)	A	60	18	 (3a)	99
2	2a	B	60	14	3a	96
3	 (2b)	A	70	15	 (3b)	99
4	2b	B	70	15	3b	95
5	2b	C	60	14	3b	96
6	 (2c)	A	60	20	 (3c)	90 ^{c)}
7	2c	B	60	5	3c	98 ^{c)}
8	2c	C	60	20	3c	86
9	 (2d)	A	60	1	 (3d)	95 ^{c)}
10	2d	B	60	2.5	3d	93 ^{c)}
11	 (2e)	A	60	3	 (3e)	98 ^{c)}

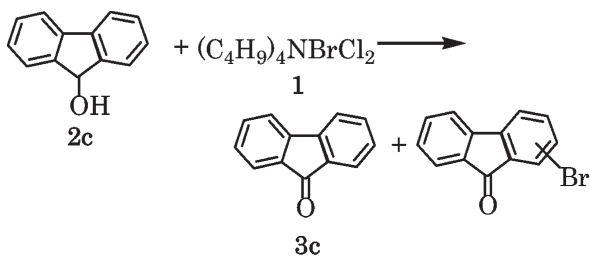
a) 実験方法A: 酢酸ナトリウム3水和物、酢酸、水系。

実験方法B: リン酸水素二ナトリウム12水和物、ヘキサン、水系。

実験方法C: リン酸水素二ナトリウム12水和物、四塩化炭素、水系。

b) 単離収率。 c) ガスクロマトグラフ分析によって決定。

図2 (C₄H₉)₄NBrCl₂(1)による9-フルオレノール(2c)の酸化反応



実験条件A: 酢酸、水、CH₃CO₂Na · 3H₂O

90.0% 10.0%

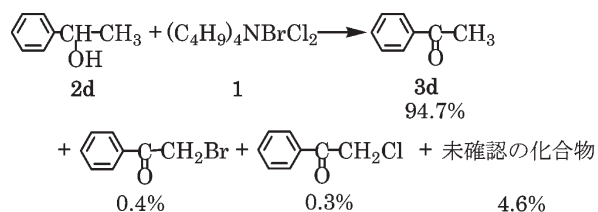
実験条件B: ヘキサン、水、Na₂HPO₄ · 12H₂O

97.5% 2.5%

(相対比%はガスクロマトグラフによって決定)

d) の他に少量の塩化フェナシル及び臭化フェナシルがガスクロマトグラフによって検出された(図3)。同様に実験条件B下での反応においてもこれらの化合物がガスクロマトグラフ及びNMRで確認された。

図3 酢酸ナトリウム3水和物存在下酢酸一水系における(C₄H₉)₄NBrCl₂(1)による1-フェニルエタノール(2d)の酸化反応



(相対比%はガスクロマトグラフ分析によって決定)

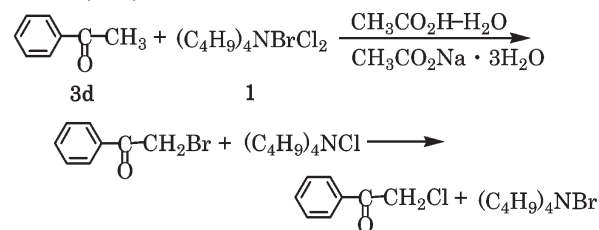
実験条件A下、2-オクタノール(2e)と1の反応(表1、Run11)は高収率で2-オクタノン(3e)を与えたが、少量のハロゲン置換されたケトンがガスクロマトグラフによって検出された。

これらの臭素および塩素置換化合物の生成過程を解明する目的で、酢酸ナトリウム3水和物存在下酢酸一水系で3dと1と反応させたところ、塩化および臭化フェナシルが生成することがガスクロマトグラフによって確認された(図4)。さらに、酢酸中での3dと1の反応は87%の臭化フェナシルと13%の塩化フェナシルを与えた(実験13)。

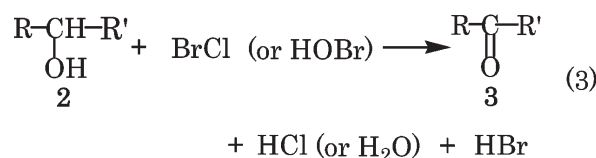
これらの結果は、1-フェニルエタノール(2d)の1による酸化反応において、生成したアセトフェノン(3d)が1によって臭素化され、さらに塩化フェナシルの生成は、反応系内に存在する塩化テトラブチルアンモニウムと臭化フェナシルとのハロゲン交換反応が起きていることを示す(図4)。

酸化剤(1)による第二級アルコール類(2)の酸化反応過程および酸化反応における活性種を次式1、2、3で示す。テトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-

図4 酢酸ナトリウム3水和物存在下酢酸一水系における(C₄H₉)₄NBrCl₂(1)によるアセトフェノン(3d)の臭素化反応



ト(1-) (1)がテトラブチルアンモニウムクロリドと塩化臭素(BrCl)に解離し(式1)、さらに生成した塩化臭素が水と反応し、次亜臭素酸と塩化水素を生成する(式2)。このように生成した塩化臭素あるいは次亜臭素酸がアルコールに対する酸化剤として作用するものと考えられる⁷⁾。



結論として、テトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-) (1)は安定な物質で、他のハロゲン類(塩素、臭素、塩化臭素、ヨウ素)と比較して取り扱いが容易であり、第二級アルコール類のケトン類への酸化剤として有効な試薬であることが明らかになった。しかし、他のハロゲン類による酸化と同様に、芳香族アルコールへの酸化に対しては、芳香族求電子置換反応が起こり、臭素置換された化合物が生成すること、さらに生成したケトンのカルボニル基にアルキル基が結合している場合には、図4に示すようにカルボニル基のα炭素に結合している水素が臭素と交換反応して臭素化合物が生成することが欠点である。

3. 実験

スペクトルは次の装置より得られた。日本電子JNM-EX90型核磁気共鳴装置、日本電子JMS-AX505HA型質量分析装置。ガスクロマトグラフは柳本製作所製(Yanako Gas Chromatograph GCG550T)を使用し、カラム充填剤としてSilicon DC550(25%)-Chromosorb WAW(1m)(カラム1)及びSilicon SE30(2.5%)-Chromosorb WAW(1m)(カラム2)を使用した。キャリアガスとしてヘリウムを使用した。融点は柳本製作所製微量融点測定装置で測定された。

テトラブチルアンモニウムジクロロプロメート(1-

-) (1)を既報の方法で合成した^{9a)}。

1. ベンズヒドロール (2a) と1の反応 (実験方法A)。

ベンズヒドロール (2a) 0.461g (2.50mmol)、水 (20cm³)、酢酸 (1cm³)、酢酸ナトリウム 3水和物 1.496g (11.0mmol) の混合物に 1 1.082g (2.75mmol) をいれ、60°C で約18時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。乾燥後のジエチルエーテル溶液のガスクロマトグラフ分析 (カラム 2、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 25ml/min) は、99.7%の 3a (3.09分) 及び0.3%の1臭素置換ベンゾフェノン (6.05分) (括弧内はピークの保持時間を示す。%)はピーク面積の全積分値を100にした計算値) を示した。続いてジエチルエーテル溶液を濃縮すると収量0.450g (2.47mmol、収率99%) でベンゾフェノン (3a) が得られた。ヘキサンから再結晶。Mp46~47°C (標準試料の融点、48~49°C)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 128.2、130.0、132.3、137.6、196.6。MS (15eV) m/z (相対比) 182 (M⁺; 55)、105 (100)、77 (39)。

2. ベンズヒドロール (2a) と1の反応 (実験方法B)。

ベンズヒドロール (2a) 0.461g (2.50mmol)、水 (20cm³)、ヘキサン (20cm³)、リン酸水素二ナトリウム 12水和物 3.940g (11.0mmol) の混合物に 1 1.082g (2.75mmol) をいれ、60°C で約14時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。乾燥後のヘキサン-ジエチルエーテル混合溶液のガスクロマトグラフ分析 (カラム 2、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 25ml/min) は、ベンゾフェノン 3a (2.60分) のみを示した。続いて、ヘキサン-ジエチルエーテル混合溶液を濃縮すると収量0.436g (2.39mmol、収率96%) で 3a が得られた。

3. ベンゾイン (2b) と1の反応 (実験方法A)。

ベンゾイン (2b) 1.061g (5.00mmol)、水 (20cm³)、酢酸 (2cm³)、酢酸ナトリウム 3水和物 2.993g (22.0mmol) の混合物に 1 2.165g (5.50mmol) をいれ、70°C で約15時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。続いて、ジエチルエーテル混合溶液を濃縮すると収量1.050g (4.99mmol、収率99%) でベンジル (3b) が得られた。¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) = 7.2~8.3 (m)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) = 129.0、129.9、133.0、134.9、194.5。MS (30eV) m/z (相対比) 210 (M⁺; 12)、105 (100)、77 (27)。精密質量: m/e 210.0676 (計算値、210.0681)。

4. ベンゾイン (2b) と1の反応 (実験方法B)。

ベンゾイン (2b) 0.531g (2.50mmol)、水 (20cm³)、

ヘキサン (20cm³)、リン酸水素二ナトリウム 12水和物 1.970g (5.50mmol) の混合物に 1 1.080g (2.75mmol) をいれ、70°C で約15時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。続いて、ジエチルエーテル混合溶液を濃縮すると収量0.497g (2.36mmol、収率95%) でベンジル (3b) が得られた。

5. ベンゾイン (2b) と1の反応 (実験方法C)。

ベンゾイン (2b) 1.061g (5.00mmol)、水 (20cm³)、四塩化炭素 (10cm³)、リン酸水素二ナトリウム 12水和物 3.940g (11.0mmol) の混合物に 1 2.165g (5.50mmol) をいれ、60°C で約14時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。乾燥後の四塩化炭素-ジエチルエーテル混合溶液のガスクロマトグラフ分析 (カラム 2、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 25ml/min) は、ベンジル 3b (2.60分) のみを示した。続いて、四塩化炭素-ジエチルエーテル混合溶液を濃縮すると収量1.010g (0.480mmol、収率96%) でベンジル (3b) が得られた。

6. 9-フルオレノール (2c) と1の反応 (実験方法A)。

9-フルオレノール (2c) 0.911g (5.00mmol)、水 (20cm³)、酢酸 (2cm³)、酢酸ナトリウム 3水和物 2.993g (22.0mmol) の混合物に 1 2.163g (5.50mmol) をいれ、60°C で約20時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えジエチルエーテルで抽出後、ジエチルエーテル溶液を3回水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。乾燥後のジエチルエーテル溶液のガスクロマトグラフ分析 (カラム 2、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 25ml/min) は、90.0%の9-フルオレノン (3c) (10.2分)、10.0%のプロモー9-フルオレノン (29.8分) (括弧内はピークの保持時間を示し、%はピーク面積の全積分値を100にした計算値) を示した。続いて、ジエチルエーテル溶液を濃縮すると収量0.739g で黄色の粗結晶 (3c) が得られた。

7. 9-フルオレノール (2c) と1の反応 (実験方法B)。

9-フルオレノール (2c) 0.456g (2.50mmol)、水 (20cm³)、ヘキサン (20cm³)、リン酸水素二ナトリウム 12水和物 1.970g (5.50mmol) の混合物に 1 1.080g (2.75mmol) をいれ、60°C で約5時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ヘキサン層を分離し、水層をジエチルエーテルで抽出後ヘキサン層と合わせ3回水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。乾燥後のヘキサン-ジエチルエーテル溶液のガスクロマトグラフ分析 (カラム 2、カラムオープン温度: 200°C; インジェクタ温度: 200°C; キャリアガス流速: 40ml/min) は、97.5%

の9-フルオレノン (**3c**) (10.5分) と2.5%のプロモ-9-フルオレノン(28.1分) (括弧内はピークの保持時間を示し、%はピーク面積の全積分値を100にした計算値) を示した。続いて、ヘキサソージエチルエーテル溶液を濃縮すると収量0.410 gで黄色の粗結晶 (**3c**) が得られた。¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) = 7.2~7.8 (m)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm) = 120.2, 124.3, 129.0, 134.1, 134.6, 144.4, 193.8。MS(30 eV) m/z (相対比) 180 (M⁺; 100), 152 (26), 77 (27)。精密質量: m/e 180.0582 (計算値, 180.0575)。

8. 9-フルオレノール (**2c**) と1の反応 (実験方法C)。

9-フルオレノール (**2c**) 0.911 g (5.00mmol)、水 (20cm³)、四塩化炭素 (10cm³)、リン酸水素二ナトリウム12水和物3.940 g (11.0mmol) の混合物に **1** 2.160 g (5.50mmol) をいれ、60℃で約20時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで抽出後、有機層と合わせ3回水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。続いて、四塩化炭素-ジエチルエーテル溶液を濃縮すると黄色の結晶9-フルオレノン (**3c**) が収量0.771 g (4.28mmol、収率86%) で得られた。

9. 1-フェニルエタノール (**2d**) と1の反応 (実験方法A)。

1-フェニルエタノール (**2d**) 0.305 g (2.50 mmol)、水 (20cm³)、酢酸 (1 cm³)、酢酸ナトリウム3水和物1.496 g (11.0mmol) の混合物に **1** 1.082 g (2.75mmol) をいれ、60℃で約1時間攪拌した。反応混合物に炭酸ナトリウム水溶液を加え中和したのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。続いて、ジエチルエーテル溶液を濃縮すると収量0.268 gで無色の液体が得られた。この液体のガスクロマトグラフ分析 (カラム1、カラムオープン温度: 200℃; インジェクタ温度: 200℃; キャリアガス流速: 25ml/min) は、94.7%の**3d**(1.54分)、0.3%の塩化フェナシル (3.75分)、0.4%の臭化フェナシル (5.23分)、4.6%の未確認の化合物 (3.97, 4.39及び6.56分) (括弧内はピークの保持時間を示し、%はピーク面積の全積分値を100にした計算値) を示した。

10. 1-フェニルエタノール (**2d**) と1の反応 (実験方法B)。

1-フェニルエタノール (**2d**) 0.305 g (2.50 mmol)、水 (20cm³)、ヘキサソ (20cm³)、リン酸水素二ナトリウム12水和物3.940 g (11.0mmol) の混合物に **1** 1.082 g (2.75mmol) をいれ、60℃で約2.5時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えたのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。続いて、ヘキサソ-ジエチルエーテル溶液を濃縮すると収量0.302 gで無色の液体が得られた。この液体のガスクロマトグラフ分析

(カラム1、カラムオープン温度: 200℃; インジェクタ温度: 200℃; キャリアガス流速: 25ml/min) は、93.2%のアセトフェノン (**3d**) (1.54分)、1.7%の塩化フェナシル(3.75分)、1.6%の臭化フェナシル(5.26分)、3.5%の未確認の化合物(4.69, 7.14, 及び10.74分) (括弧内はピークの保持時間を示し、%はピーク面積の全積分値を100にした計算値) を示した。

11. 2-オクタノール (**2e**) と1の反応 (実験方法A)。

2-オクタノール (**2e**) 0.325 g (2.50mmol)、水 (20cm³)、酢酸 (1 cm³)、酢酸ナトリウム3水和物1.500 g (11.0mmol) の混合物に **1** 1.080 g (2.75mmol) をいれ、60℃で約3時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、炭酸ナトリウム水溶液で中和したのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。続いて、ジエチルエーテル溶液を濃縮すると収量0.297 gで無色の液体 (2-オクタノン、**3e**) が得られた。この液体のガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度: 170℃; インジェクタ温度: 200℃; キャリアガス流速: 40ml/min) は、98.0%の**3e** (1.29分)、2.0%の未確認の化合物 (2.17, 3.25, 4.12分)、(括弧内はピークの保持時間を示し、%はピーク面積の全積分値を100にした計算値) を示した。

12. アセトフェノン (**3d**) と1の反応 (実験方法A)。

アセトフェノン (**3d**) 0.120 g (1.00mmol)、水 (20 cm³)、酢酸 (2 cm³)、酢酸ナトリウム3水和物0.299 g (2.20mmol) の混合物に **1** 0.433 g (1.10mmol) をいれ、60℃で約1.5時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、炭酸ナトリウム水溶液で中和したのち、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。続いて、ジエチルエーテル溶液を濃縮すると0.132 gの無色の液体が得られた。この液体のガスクロマトグラフ分析 (カラム1、カラムオープン温度: 200℃; インジェクタ温度: 200℃; キャリアガス流速: 25ml/min) は、91.1%の**3d** (1.56分)、5.2%の塩化フェナシル (3.73分)、3.7%の臭化フェナシル(5.23分) (括弧内はピークの保持時間を示し、%はピーク面積の全積分値を100にした計算値) を示した。

13. 酢酸中でのアセトフェノン (**3d**) と1の反応。

アセトフェノン (**3d**) 0.600 g (5.00mmol) と酢酸 (50cm³) の混合物に **1** 2.163 g (5.50mmol) を徐々にいれ、室温で約1.5時間攪拌した。反応混合物に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加えジエチルエーテルで抽出し、水で洗浄し、硫酸マグネシウム無水塩上で乾燥した。続いて、ジエチルエーテル溶液を濃縮すると0.512 gの無色の液体が得られた。この液体のガスクロマトグラフ分析(カラム1、カラムオープン温度: 180℃; インジェクタ温度: 200℃; キャリアガス流速: 25ml/min) は、13.2%の塩化フェナシル (2.29分)、86.8%の

臭化フェナシル(3.31分) (括弧内はピークの保持時間を示し、%はピーク面積の全積分値を100にした計算値) を示した。

文献

- 1) Milos Hudlicky, *Oxidation in Organic Chemistry (ACS Monograph 186)*, American Chemical Society Washington, DC, **1990**, p.132–155.
- 2) M. A. Neirabeyeh, J. -C. Ziegler, and B. Gross, *Synthesis*, **1976**, 811.
- 3) R. V. Stevens, K. T. Chapman, and H. N. Weller, *J. Org. Chem.*, **45**, 2030 (1980).
- 4) M. Schneider, J. -V. Weber, and P. Faller, *J. Org. Chem.*, **47**, 364 (1982).
- 5) S. Kajigaeshi, H. Kawamukai, and S. Fujisaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2585 (1989).
- 6) T. Negoro, H. Yamada, and T. Koizumi, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **50**, 33 (2000).
- 7) T. Negoro, T. Tanaka, H. Taketomo, Y. Fujita, and K. Yano, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **53**, 7 (2003).
- 8) T. Negoro, K. Zinzai, S. Negoro, M. Maeda, E. Iiboshi, C. Tsujimoto, M. Ayabe A. Matsumoto, H. Matsuoka, and F. Nakamura, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **58**, 19 (2008).
- 9) a) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2111 (1984); b) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2116 (1984); c) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3655 (1985); d) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2547 (1986); e) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3515 (1986); f) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3519 (1986); g) T. Negoro and Y. Ikeda, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **35**, 15 (1986); h) T. Negoro and S. Oku, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **41**, 33 (1992); i) T. Negoro and N. Nakasuji, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 17 (1997); j) T. Negoro, M. Wada, and M. Someya, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 1 (1998); k) T. Negoro and M. Okada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **48**, 9 (1998); l) T. Negoro, S. Sato, A. Toyota, and H. Yamada, *Bull. Fac. Edu. Wakayama Univ. Natur. Sci.*, **49**, 37 (1999).