(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7547284号
(P7547284)

(45)発行日　令和6年9月9日(2024.9.9)

(24)登録日　令和6年8月30日(2024.8.30)

(51)国際特許分類

		FI		
C07C 67/00 (2006.01)		C07C	67/00	
C07C 41/52 (2006.01)		C07C	41/52	
C07C 43/313 (2006.01)		C07C	43/313	CSP
C07C 51/09 (2006.01)		C07C	51/09	
C07C 57/26 (2006.01)		C07C	57/26	

請求項の数　4　（全44頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-96712(P2021-96712)
(22)出願日　令和3年6月9日(2021.6.9)
(65)公開番号　特開2022-188573(P2022-188573A)
(43)公開日　令和4年12月21日(2022.12.21)
審査請求日　令和5年5月24日(2023.5.24)

(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目４番１号
(74)代理人　100085545
弁理士　松井 光夫
(74)代理人　100118599
弁理士　村上 博司
(74)代理人　100160738
弁理士　加藤 由加里
(74)代理人　100114591
弁理士　河村 英文
(72)発明者　山下 美与志
新潟県上越市頸城区西福島２８番地１
信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
(72)発明者　金生 剛

最終頁に続く

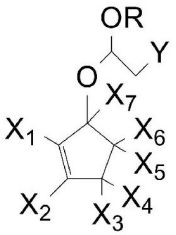
(54)【発明の名称】　ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物及びその製造方法、並びにハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記一般式（１）：

【化１】

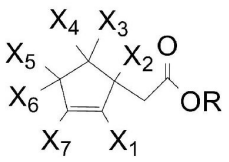


（１）

（式中、Ｒは炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、X_1～X_6は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、X_7は水素原子を表し、X_1～X_6のうち、１～３つはメチル基を表し、残りは水素原子を表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）

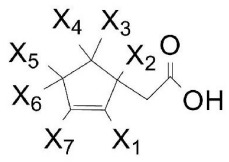
で表されるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物を塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応させ、続いて転位反応に付して、下記一般式（２）：

【化２】



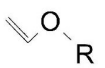
（２）

（式中、Ｒは上記で定義した通りであり、Ｘ$_1$～Ｘ$_6$の夫々は、上記一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変であり、Ｘ$_7$は水素原子を表す。）
で表される（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を得る工程
を少なくとも含む、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造方法。
【請求項２】
請求項１に記載の、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造方法と、
該（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）を加水分解反応に付して、下記一般式（３）：
【化３】



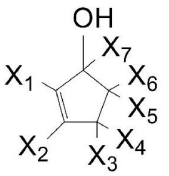
（３）

（式中、Ｘ$_1$～Ｘ$_6$の夫々は、上記一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変であり、Ｘ$_7$は水素原子を表す。）
で表される（２－シクロペンテニル）酢酸化合物を得る工程
を少なくとも含む、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）の製造方法。
【請求項３】
下記一般式（４）：
【化４】



（４）

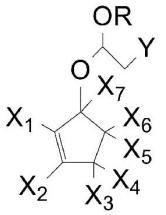
（式中、Ｒは炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。）
で表されるアルキル＝ビニル＝エーテル化合物をハロゲン化剤によりハロゲン化して、ハロゲン化物を得、そして次に、該ハロゲン化物と、下記一般式（５）：
【化５】



（５）

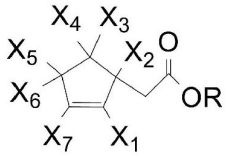
（式中、Ｘ$_1$～Ｘ$_6$は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、Ｘ$_7$は水素原子を表し、Ｘ$_1$～Ｘ$_6$のうち、１～３つはメチル基を表し、残りは水素原子を表す。）
で表される２－シクロペンテン－１－オール化合物とを置換反応に付して、下記一般式（１）：

【化６】



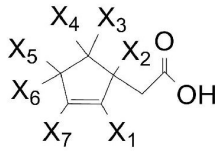
（１）

（式中、Ｒは上記で定義した通りであり、Ｘ$_1$～Ｘ$_6$の夫々は、上記一般式（５）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変であり、Ｘ$_7$は水素原子を表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）
で表されるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）を得る工程と、
該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）を塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応させ、続いて転位反応に付して、下記一般式（２）：
【化７】



（２）

（式中、Ｒは上記で定義した通りであり、Ｘ$_1$～Ｘ$_6$の夫々は、上記一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変であり、Ｘ$_7$は水素原子を表す。）
で表される（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を得る工程
を少なくとも含む、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造方法。
【請求項４】
請求項３に記載の、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造方法と、
該（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の加水分解反応により、下記一般式（３）：
【化８】



（３）

（式中、Ｘ$_1$～Ｘ$_6$の夫々は、上記一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変であり、Ｘ$_7$は水素原子を表す。）
で表される（２－シクロペンテニル）酢酸化合物を得る工程
を少なくとも含む、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、新規な化合物であるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物及びその製造方法に関する。本発明はまた、上記のハロアセトアル

デヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物からの（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物及び（２－シクロペンテニル）酢酸化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

カメムシ目コナカイガラムシ科に属する害虫であるコナカイガラムシ類は、ブドウ、リンゴ、ナシ、カキ、パイナップル、バナナ、コーヒー、カンキツ及び花卉等の多くの農業作物を吸汁加害し、更には、それらが排泄する糖分を含んだ甘露が菌類による病害を発生させる原因となることから、収量及び品質の低下が大きな問題となっている。

【０００３】

一般的に、コナカイガラムシ類の防除には殺虫剤が用いられているが、該コナカイガラムシ類は葉及び／又は樹皮等の狭小部に生息し且つ体表が蝋状物質に覆われていることから、殺虫剤が虫体へ接触しにくいため、殺虫剤の効果は充分なものでは無い。

【０００４】

また、近年、殺虫剤の使用による環境及び人的な健康への悪影響から、昆虫の性フェロモン物質を用いた交信攪乱（ｍａｔｉｎｇ　ｄｉｓｒｕｐｔｉｏｎ）及び／又は大量誘殺（ｍａｓｓ　ｔｒａｐｐｉｎｇ）等の環境への影響が少なく、安全性の高い新たな防除技術の開発が求められている。これらの新たな防除技術開発のためには性フェロモン物質を工業的に、安価に、且つ大量に製造することが必要である。

【０００５】

コナカイガラムシ類の性フェロモン物質としては、農業害虫として問題となっている約２０種のコナカイガラムシ類が分泌する性フェロモン物質の構造が既に同定されており、その性フェロモン物質の中には、アルキル基により置換されたシクロペンタン環又はシクロペンテン環に、さらに２－アシロキシエチル基又はホルミルメチル基が結合した特徴的な構造を持つ化合物が知られている。

【０００６】

具体的には、ロングテイルド＝ミーリーバグ（Ｌｏｎｇｔａｉｌｅｄ　ｍｅａｌｙｂｕｇ，学名：Ｐｓｅｕｄｏｃｏｃｃｕｓ　ｌｏｎｇｉｓｐｉｎｕｓ）の性フェロモン物質は、光学活性な（－）－２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートであること（下記の非特許文献１）、及び、パイナップル＝ミーリーバグ（Ｐｉｎｅａｐｐｌｅ　ｍｅａｌｙｂｕｇ，学名：Ｄｙｓｍｉｃｏｃｃｕｓ　ｂｒｅｖｉｐｅｓ）の中で有性生殖を行う系統の性フェロモン物質は、光学活性な（１Ｓ，２Ｓ）－（－）－（１，２－ジメチル－３－メチレンシクロペンチル）アセトアルデヒドであること（下記の非特許文献２及び非特許文献３）が報告されている。

【０００７】

また、この様な光学活性な性フェロモン物質の立体異性体であるエナンチオマー又はジアステレオマーは天然型フェロモン物質の誘引活性に悪影響を与えないことが報告されている（非特許文献１及び非特許文献３）。従って、性フェロモン物質を利用した防除技術の確立には、これらの天然型フェロモン物質を含んだ立体異性体混合物の製造方法の確立が、安価なフェロモン物質の供給及び経済的な防除の観点から有効であると考えられている。

【０００８】

これらフェロモン物質の立体異性体混合物の製造に関して以下の方法が報告されている。例えば、ロングテイルド＝ミーリーバグの性フェロモン物質である（－）－２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートの立体異性体混合物は、３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オールをアセチル化し、その後、反応生成物を塩基、続いて、塩化ｔ－ブチルジメチルシランと反応させ、アイルランド－クライゼン（Ｉｒｅｌａｎｄ－Ｃｌａｉｓｅｎ）転位反応により（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸を中間体として合成し、その後、該中間体の官能基を目的の官能基に変換する方法が報告されている（下記の非特許文献４）。

【０００９】

また、パイナップル＝ミーリーバグの性フェロモン物質である（１Ｓ，２Ｓ）－（－）－（１，２－ジメチル－３－メチレンシクロペンチル）アセトアルデヒドの立体異性体混合物は、２，３－ジメチル－２－シクロペテン－１－オールをアセチル化し、その後、反応生成物を塩基、続いて、塩化トリメチルシランと反応させ、アイルランド－クライゼン（Ｉｒｅｌａｎｄ－Ｃｌａｉｓｅｎ）転位反応により（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸を中間体として合成し、その後、該中間体の骨格を目的化合物の骨格に変換し、該変換後の化合物中の官能基を目的の官能基に変換して、エナンチオマー及び／又はジアステレオマーの混合物を合成する方法が報告されている（下記の非特許文献５）。

【００１０】

また、上記アイルランド－クライゼン（Ｉｒｅｌａｎｄ－Ｃｌａｉｓｅｎ）転位反応と同様に、２－シクロペンテン－１－オール化合物等のアリルアルコール類のクライゼン（Ｃｌａｉｓｅｎ）転位型の反応として、２－シクロペテン－１－オール化合物をプロピオン酸等の弱酸性触媒の存在下で、オルト酢酸トリアルキルと反応させて、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を合成するジョンソン－クライゼン（Ｊｏｈｎｓｏｎ－Ｃｌａｉｓｅｎ）転位反応が知られている（下記の非特許文献６）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【００１１】

【文献】Ｒ．Ｒａｍｅｓｈ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，２０１３，７８，６２８１－６２８４．

【文献】Ｊ．Ｔａｂａｔａ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｒ．Ｓｏｃ．Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ，１４（２０１７）．（下記ＵＲＬからダウンロード可能：＜https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsif.2017.0027＞）

【文献】Ｋ．Ｍｏｒｉ ｅｔ ａｌ．，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，７３（２０１７）６５３０－６５４１．

【文献】Ｊ．Ｇ．Ｍｉｌｌａｒ ｅｔ ａｌ．，Ｓｙｎｌｅｔｔ，１５（２０１０）２３１９－２３２１．

【文献】Ｋ．Ｍｏｒｉ ｅｔ ａｌ．，Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ，７２（２０１６）６５７８－６５８８

【文献】Ｗ．Ｓ．Ｊｏｈｎｓｏｎ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，９２（１９７０）７４１－７４３．

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

上記で述べた通り、何れの文献においても（２－シクロペンテニル）酢酸化合物を有用な合成中間体として用いて、目的とするコナカイガラムシ類の性フェロモン物質を製造することが報告されており、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物及び（２－シクロペンテニル）酢酸化合物の工業的且つ安価な製造方法の確立が求められている。

【００１３】

しかしながら、非特許文献４及び非特許文献５に記載のアイルランド－クライゼン（Ｉｒｅｌａｎｄ－Ｃｌａｉｓｅｎ）転位反応を用いる合成方法は、発火性のある有機リチウム化合物及びリチウムアミドを使用すること、－７８℃という極低温下における反応が必要であること、並びに工業的に比較的高価な塩化トリアルキルシランを使用すること等の問題点があった。

【００１４】

また、非特許文献６に記載の２－シクロペンテン－１－オール化合物を弱酸性触媒の存在下で、オルト酢酸トリアルキルと反応するジョンソン－クライゼン（Ｊｏｈｎｓｏｎ－Ｃｌａｉｓｅｎ）転位反応を用いた（２－シクロペンテニル）酢酸エステル類の合成は、原料の２－シクロペテン－１－オール化合物の脱水反応等が優先して起こるため、収率が極めて低いという問題があった（非特許文献４並びに本願明細書の比較例１及び比較例２

を参照）。この様に、従来の技術では、工業的且つ経済的な大量製造が不可能であった。

【００１５】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、従来技術の上記問題点を解決し、コナカイガラムシ類のフェロモン物質の合成中間体である（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物及び（２－シクロペンテニル）酢酸化合物を合成する為の新規な出発原料化合物を提供することを目的とする。

【００１６】

また、本発明は、従来技術の上記問題点を解決し、コナカイガラムシ類のフェロモン物質の合成中間体である（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物及び（２－シクロペンテニル）酢酸化合物の工業的且つ経済的な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１７】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、新規な化合物であるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物を提供するとともに、該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物を塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応させ、続いて転位反応に付すことにより、発火性を有する原料及び工業的に高価な原料を使用せず、工業的に容易に適用可能な反応温度範囲において、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を製造できることを見出した。

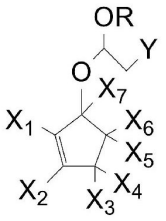
【００１８】

また、本発明者らは、上記で得られた（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物の加水分解反応により、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物を効率よく且つ工業的に製造できることを見出し、本発明を成すに至った。

【００１９】

本発明の一つの態様としては、下記一般式（１）：

【化１】

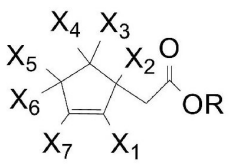


（１）

（式中、Ｒは炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、X_1～X_7は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、X_1～X_7のうち、１～３つはメチル基を表し、残りは水素原子を表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）

で表されるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物を塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応させ、続いて転位反応に付して、下記一般式（２）：

【化２】



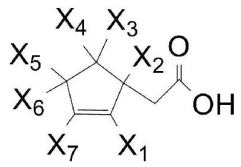
（２）

（式中、Ｒは上記で定義した通りであり、X_1～X_7の夫々は、上記一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変である。）

で表される（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を得る工程

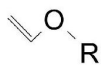
を少なくとも含む、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造方法を提

供する。
【００２０】
　また、本発明の別の態様としては、
　上記に記載の、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造方法と、
　該（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）を加水分解反応に付して、下記一般式（３）：
【化３】



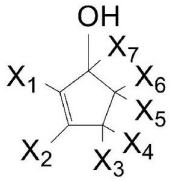
（３）

（式中、X_1～X_7の夫々は、上記一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変である。）
で表される（２－シクロペンテニル）酢酸化合物を得る工程
を少なくとも含む、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）の製造方法を提供する。
【００２１】
　さらに、本発明の別の態様としては、下記一般式（４）：
【化４】



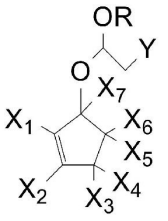
（４）

（式中、Ｒは炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。）
で表されるアルキル＝ビニル＝エーテル化合物をハロゲン化剤によりハロゲン化して、ハロゲン化物を得、そして次に、該ハロゲン化物と、下記一般式（５）：
【化５】



（５）

（式中、X_1～X_7は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、X_1～X_7のうち、１～３つはメチル基を表し、残りは水素原子を表す。）
で表される２－シクロペンテン－１－オール化合物とを置換反応に付して、下記一般式（１）：
【化６】



（１）

（式中、Ｒは上記で定義した通りであり、Ｘ$_1$～Ｘ$_7$の夫々は、上記一般式（５）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変であり、Ｙはハロゲン原子を表す。）
で表されるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物を得る工程
を少なくとも含む、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の製造方法を提供する。

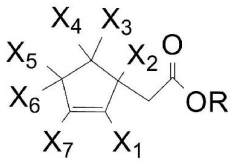
【００２２】

また、本発明の別の態様としては、

上記に記載の、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の製造方法と、

該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）を、塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応させ、続いて転位反応に付して、下記一般式（２）：

【化７】



（２）

（式中、Ｒは上記で定義した通りであり、Ｘ$_1$～Ｘ$_7$の夫々は、上記一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変である。）
で表される（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を得る工程
を少なくとも含む、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造方法を提供する。

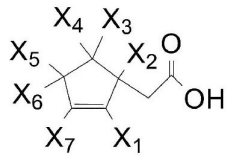
【００２３】

さらに、本発明の別の態様としては、

上記に記載の、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造方法と、

該（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の加水分解反応により、下記一般式（３）：

【化８】



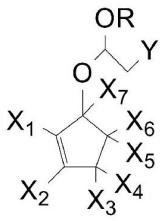
（３）

（式中、Ｘ$_1$～Ｘ$_7$の夫々は、上記一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変である。）
で表される（２－シクロペンテニル）酢酸化合物を得る工程
を少なくとも含む、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）の製造方法を提供する。

【００２４】

また、本発明の別の態様としては、下記一般式（１）：

【化９】



（１）

（式中、Ｒは炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、X_1～X_7は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、X_1～X_7のうち、１～３つはメチル基を表し、残りは水素原子を表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）
で表されるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）を提供する。

【発明の効果】

【００２５】

本発明によれば、新規な化合物であるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）を提供する。

また、本発明によれば、上記のハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）を出発原料として使用することにより、発火性を有する原料及び工業的に高価な原料を使用することなしに、工業的に容易に適用可能な反応温度範囲において、コナカイガラムシ類のフェロモン物質の有効な合成中間体である（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）を製造することができる。

さらに、本発明によれば、該得られた（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の加水分解反応により、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）を工業的且つ経済的に製造することができる。

【００２６】

また、上記の新規な化合物であるであるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）は、プロスタグランジン類縁体の合成中間体としても有用である。

【発明を実施するための形態】

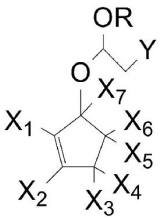
【００２７】

以下に、本発明を実施するための形態を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００２８】

Ａ．下記の一般式（１）で表される、新規な化合物であるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物について、以下に説明する。

【化１０】



（１）

【００２９】

上記一般式（１）において、Ｒは炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基及びｎ－ブチル基等の直鎖状のアルキル基；並びに、イソプロピル基及びイソブチル基等の分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、反応性及び／又は収率の観点から、メチル基、エチル基及びｎ－プロピル

基が好ましい。
上記一般式（１）において、X_1～X_7は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、X_1～X_7のうち、１～３つはメチル基を表し、残りは水素原子を表す。
X_1～X_7のうちメチル基が１つである場合：X_1、X_2、X_3、X_4、X_5、X_6及びX_7のうちのいずれか一つがメチル基である。例えば、下記の実施例１－７は、X_2がメチル基であり、残りが水素原子である場合を示す。
X_1～X_7のうちメチル基が２つの場合：X_1がメチル基である場合、X_2、X_3、X_4、X_5、X_6及びX_7のうちのいずれか一つがメチル基である；X_2がメチル基である場合、X_1、X_3、X_4、X_5、X_6及びX_7のうちのいずれか一つがメチル基である；X_3がメチル基である場合、X_1、X_2、X_4、X_5、X_6及びX_7のうちのいずれか一つがメチル基である；X_4がメチル基である場合、X_1、X_2、X_3、X_5、X_6及びX_7のうちのいずれか一つがメチル基である；X_5がメチル基である場合、X_1、X_2、X_3、X_4、X_6及びX_7のうちのいずれか一つがメチル基である；X_6がメチル基である場合、X_1、X_2、X_3、X_4、X_5及びX_7のうちのいずれか一つがメチル基である；並びに、X_7がメチル基である場合、X_1、X_2、X_3、X_4、X_5及びX_6のうちのいずれか一つがメチル基である。例えば、下記の実施例１－５は、X_1及びX_2がメチル基であり、残りが水素原子である場合を示す；下記の実施例１－６は、X_5及びX_6がメチル基であり、残りが水素原子である場合を示す。
X_1～X_7のうちメチル基が３つの場合：X_1及びX_2がメチル基である場合、X_3、X_4、X_5、X_6及びX_7のいずれか一つがメチル基である；X_1及びX_3がメチル基である場合、X_2、X_4、X_5、X_6及びX_7のいずれか一つがメチル基である；X_1及びX_4がメチル基である場合、X_2、X_3、X_5、X_6及びX_7のいずれか一つがメチル基である；X_1及びX_5がメチル基である場合、X_2、X_3、X_4、X_6及びX_7のいずれか一つがメチル基である；X_1及びX_6がメチル基である場合、X_2、X_3、X_4、X_5及びX_7のいずれか一つがメチル基である；X_1及びX_7がメチル基である場合、X_2、X_3、X_4、X_5及びX_6のいずれか一つがメチル基である；上記の３つのメチル基の組み合わせ以外の全てのありうる組み合わせがありうる。例えば、下記の実施例１－１、１－２、１－３及び１－４は、X_2、X_3及びX_4がメチル基であり、残りが水素原子である場合を示す。
別の実施態様として、X_1～X_7のうち、X_7が水素原子である場合が好ましい。
別の実施態様として、特には、X_1～X_7のうち、X_1及びX_7が水素原子である場合が好ましく、X_1、X_5、X_6及びX_7が水素原子であり、且つX_2、X_3及びX_4がメチル基であることがより好ましい（下記の実施例１－１、実施例１－２、実施例１－３及び実施例１－４を参照）。
別の実施態様として、特には、X_1～X_7のうち、X_4及びX_7が水素原子である場合が好ましく、X_3、X_4、X_5、X_6及びX_7が水素原子であり、且つX_1及びX_2がメチル基であること（下記の実施例１－５を参照）、X_1、X_2、X_3、X_4及びX_7が水素原子であり、且つX_5及びX_6がメチル基であること（下記の実施例１－６を参照）、又はX_1、X_3、X_4、X_5、X_6及びX_7が水素原子であり、且つX_2がメチル基であることが好ましい（下記の実施例１－７を参照）。
上記一般式（１）において、Ｙはハロゲン原子を表す。該ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、反応性及び／又は収率の観点から、好ましくは臭素原子又はヨウ素原子である。
【００３０】
上記ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）としては、例えば、下記の化合物が挙げられる：
クロロアセトアルデヒド＝メチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝エチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝メチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール

、クロロアセトアルデヒド＝エチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のクロロアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝モノメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

ブロモアセトアルデヒド＝メチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝メチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のブロモアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝モノメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

ヨードアセトアルデヒド＝メチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝エチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝メチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝エチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のヨードアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝モノメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

クロロアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝イソブチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝イソプロピル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝イソブチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のクロロアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝モノメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

ブロモアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝イソブチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝イソプロピル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝イソブチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のブロモアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝モノメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

ヨードアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝イソブチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝イソプロピル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝イソブチル＝５－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のヨードアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝モノメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

クロロアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝メチル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝メチル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２

－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のクロロアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

ブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝メチル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝メチル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のブロモアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

ヨードアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝メチル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝メチル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝ｎ－プロピル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のヨードアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

クロロアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソプロピル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソブチル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソプロピル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソブチル＝アセタール等のクロロアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

ブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソプロピル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソブチル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソプロピル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソブチル＝アセタール等のブロモアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

ヨードアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソプロピル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソブチル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソプロピル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝イソブチル＝アセタール等のヨードアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝ジメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；

クロロアセトアルデヒド＝メチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝ｎ－プロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝メチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝エチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝ｎ－プロピル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペ

ンテニル＝アセタール等のクロロアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；
ブロモアセトアルデヒド＝メチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－プロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝メチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－プロピル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のブロモアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；
ヨードアセトアルデヒド＝メチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝ｎ－プロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝メチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝エチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝ｎ－プロピル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のヨードアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；
クロロアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝イソブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝イソプロピル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、クロロアセトアルデヒド＝イソブチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のクロロアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；
ブロモアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝イソブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝イソプロピル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ブロモアセトアルデヒド＝イソブチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のブロモアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；
ヨードアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝イソブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝イソプロピル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール、ヨードアセトアルデヒド＝イソブチル＝２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール等のヨードアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物。

【００３１】

更に、該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）としては、エナンチオマー、ジアステレオマー並びにこれら立体異性体の同量及び非同量の混合物等が挙げられる。

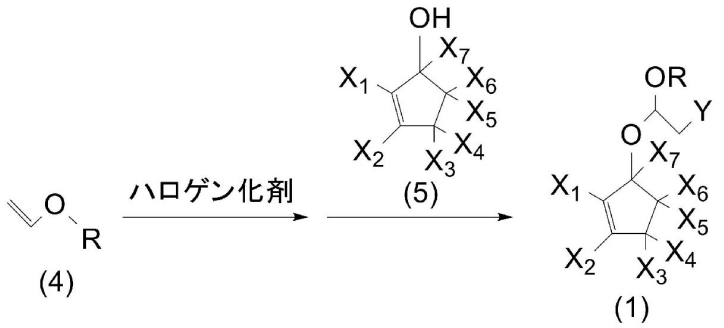
【００３２】

次に、上記ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の製造方法について、以下に説明する。

該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）

は、例えば、下記に示す反応式の通り、下記の一般式（４）で表されるアルキル＝ビニル＝エーテル化合物をハロゲン化剤によりハロゲン化して、ハロゲン化物を得、そして次に、該ハロゲン化物と、下記一般式（５）で表される２－シクロペンテン－１－オール化合物とを置換反応に付すことによって得られる（下記の実施例１－１～実施例１－７を参照）。

【化１１】



【００３３】

以下に、該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の上記の合成方法について、さらに詳述する。

【００３４】

出発原料である上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）について、以下に説明する。

上記一般式（４）におけるＲは、上記一般式（１）で定義した通りである。

該アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）としては、メチル＝ビニル＝エーテル、エチル＝ビニル＝エーテル、ｎ－プロピル＝ビニル＝エーテル及びｎ－ブチル＝ビニル＝エーテル等の直鎖状のアルキル＝ビニル＝エーテル；並びに、イソプロピル＝ビニル＝エーテル及びイソブチル＝ビニル＝エーテル等の分岐鎖状のアルキル＝ビニル＝エーテルが挙げられる。

該アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）は、市販されているものでもよく、又は独自に合成したものであってもよい。

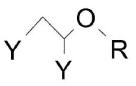
【００３５】

上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）のハロゲン化は、ハロゲン化剤を用いて行うことができ、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。

該ハロゲン化において使用されるハロゲン化剤としては、塩素、塩化スルフリル、Ｎ－クロロスクシンイミド、ヨードベンゼン＝ジクロリド、テトラブチルアンモニウム＝ヨードテトラクロリド、塩化チタン（ＩＶ）及び塩化銅（ＩＩ）等の塩素化剤；臭素、Ｎ－ブロモスクシンイミド、Ｎ－ブロモアセトアミド、１，３－ジブロモ－５，５－ジメチルヒダントイン、テトラブチルアンモニウム＝トリブロミド、フェニルトリメチルアンモニウム＝トリブロミド、ヨードベンゼン＝ジブロミド、臭化銅（ＩＩ）、臭化銅（Ｉ）、臭化マグネシウム（ＩＩ）及び臭化アルミニウム等の臭素化剤；ヨウ素、Ｎ－ヨードスクシンイミド及び１，３－ジヨード－５，５－ジメチルヒダントイン等のヨウ素化剤；並びに、一塩化ヨウ素及び四塩化ヨウ素酸カリウム等の塩素ヨウ素化剤が挙げられ、反応性及び／又は収率の観点から臭素化剤及びヨウ素化剤が好ましく、臭素化剤のうちの臭素及びＮ－ブロモスクシンイミド、並びにヨウ素化剤のうちのヨウ素及びＮ－ヨードスクシンイミドがより好ましい。

該ハロゲン化に使用されるハロゲン化剤の使用量は、上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）及び／又は上記ハロゲン化剤の構造及び／又は反応性により異なるが、該アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）１モルに対して、０．２モル～５．０モルが好ましく、収率及び／又は不純物の副生の観点から、０．５モル～２．０モルがより好ましい。

【００３６】
該ハロゲン化に使用される溶媒としては、該ハロゲン化反応に悪影響を与えない溶媒であれば、任意に使用することができる。例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素及び１，２－ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；ジエチル＝エーテル、ジ－ｎ－ブチル＝エーテル、ジ－ｔ－ブチル＝エーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン及びジエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル等のエーテル系溶媒；ヘキサン及びヘプタン等の炭化水素系溶媒；並びに、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチル＝スルホキシド及びヘキサメチルホスホリック＝トリアミド等の非プロトン性極性溶媒類が挙げられ、反応性の観点からハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒類及び非プロトン性極性溶媒類が好ましい。
該溶媒は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）及び／又は上記ハロゲン化剤の種類及び／又は反応性及び／又は選択性を考慮して任意に選択できる。
該ハロゲン化に使用される溶媒の使用量としては、上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）及び／又は上記ハロゲン化剤の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。例えば、該アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）１モルに対して、５０ｇ～１００００ｇが好ましく、反応性及び／又は不純物の副生の観点から５００ｇ～８０００ｇがより好ましい。
【００３７】
該ハロゲン化の反応温度は、上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）及び／又はハロゲン化剤の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。例えば、－６０℃～１５０℃が好ましく、反応性及び／又は不純物の生成の観点から－２０℃～５０℃がより好ましい。
該ハロゲン化の反応時間は、上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）及び／又はハロゲン化剤の消失を確認するために、ガスクロマトグラフィー及び／又は薄層クロマトグラフィー等で上記反応の進行を追跡して、該アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）及び／又はハロゲン化剤の反応性等により最適化することが好ましく、例えば、通常０．５時間～１６８時間が好ましく、収率及び／又は不純物の生成の観点から０．５時間～２４時間がより好ましく、０．５時間～６時間がさらに好ましい。
【００３８】
上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）を上記ハロゲン化剤によりハロゲン化して得られるハロゲン化物は、下記一般式（７）で表される、アルキル＝１，２－ジハロエチル＝エーテルと考えられる。また、該ハロゲン化物は、ハロゲン化後に単離及び／又は精製して、次工程に使用してもよく、又は、ハロゲン化後に単離及び／又は精製することなしに、反応液のまま次工程に使用してもよい。
【化１２】



（７）

上記一般式（７）において、Ｒは上記一般式（４）で定義した通りであり、Ｙは互いに独立して、ハロゲン原子を表す。該ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、収率及び／又は反応性の観点から、好ましくは臭素原子又はヨウ素原子である。該Ｙは互いに、同じであってもよく又は異なっていてもよい。ハロゲン化剤として、例えば、一塩化ヨウ素及び四塩化ヨウ素酸カリウム等の塩素ヨウ素化剤を用いた場合、Ｙは互いに異なっていてもよい。
【００３９】

次に、２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）について、以下に説明する。
上記一般式（５）におけるX_1～X_7は、上記一般式（１）で定義した通りである。ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）が２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）から合成される場合に、該一般式（１）中のX_1～X_7はそれぞれ、該一般式（５）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変である。
２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）としては、３－メチル－２－シクロペンテン－１－オール及び５－メチル－２－シクロペンテン－１－オール等のモノメチル－２－シクロペンテン－１－オール類；２，３－ジメチル－２－シクロペンテン－１－オール及び５，５－ジメチル－２－シクロペンテン－１－オール等のジメチル－２－シクロペンテン－１－オール類；並びに、３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール及び２，３，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール等のトリメチル－２－シクロペンテン－１－オール類が挙げられる。
該２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）は、市販されているものでもよく、又は独自に合成したものであってもよい。
【００４０】
上記置換反応において、上記ハロゲン化物中のハロゲン（すなわち、２級のＹ）が２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）に置換されることによって、上記ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）が生成される。
上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）の使用量としては、上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（４）１モルに対して、０．２モル～５．０モルが好ましく、収率及び／又は副生成物の生成及び／又は経済性の観点から０．５モル～２．０モルがより好ましい。
【００４１】
該置換反応は、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができ、また上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）及び上記ハロゲン化物の反応性及び／又は不純物の副生を考慮して塩基の存在下で実施することができる。
該塩基としては、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノピリジン及びＮ，Ｎ－ジメチルアニリン等のアミン類；ｎ－ブチルリチウム、メチルリチウム及びフェニルリチウム等の有機金属化合物；リチウム＝ジイソプロピルアミド、リチウム＝ヘキサメチルジシラジド、ナトリウム＝ヘキサメチルジシラジド及びリチウム＝ジシクロヘキシルアミド等の金属アミド類；水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の金属水酸化物；並びに、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウム等の金属炭酸塩が挙げられる。
該塩基は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）及び／又は上記ハロゲン化物の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。
該塩基の使用量としては、上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）及び／又は上記ハロゲン化物の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。例えば、上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）１モルに対して、０．５モル～５．０モルが好ましく、反応性及び／又は経済性の観点から０．８モル～２．０モルがより好ましい。
【００４２】
該置換反応に使用される溶媒としては、該置換反応に悪影響を与えない溶媒であれば、任意に使用することができ、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素及び１，２－ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン及びトルエン等の炭化水素系溶媒類；ジエチル＝エーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン及びエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル等のエーテル系溶媒類；アセトニトリル等のニトリル系溶媒；アセトン、メチル＝エチル＝ケトン及びジイソブチル＝ケトン等のケトン系溶媒類；酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル系溶媒類；並びに、Ｎ，Ｎ－ジメチ

ルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチル＝スルホキシド及びヘキサメチルホスホリック＝トリアミド等の非プロトン性極性溶媒類が挙げられ、反応性及び／又は収率の観点から、ハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒類及び非プロトン性極性溶媒類が好ましい。

該溶媒は１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）及び／又は上記ハロゲン化物の種類及び／又は反応性及び／又は選択性を考慮して任意に選択できる。

また、該溶媒としては、上記ハロゲン化に使用した溶媒をそのまま使用することができ、更に反応性の向上及び／又は濃度の調整のために置換反応へハロゲン化において使用した溶媒又はハロゲン化において使用した溶媒とは異なる溶媒を新たに添加することができる。

該置換反応に使用される溶媒の使用量としては、上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）及び／又は上記ハロゲン化物の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。例えば、２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）１モルに対して、５０ｇ～１００００ｇが好ましく、反応性及び／又は不純物の副生の観点から５００ｇ～８０００ｇがより好ましい。

【００４３】

該置換反応の反応温度は、上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）及び／又は上記ハロゲン化物の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。例えば、－６０℃～１５０℃が好ましく、反応性及び／又は不純物の生成の観点から－２０℃～５０℃がより好ましい。

該置換反応の反応時間は、上記２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）及び／又は上記ハロゲン化物の消失を確認するために、ガスクロマトグラフィー及び／又は薄層クロマトグラフィー等で上記反応の進行を追跡して、該２－シクロペンテン－１－オール化合物（５）及び／又は該ハロゲン化物の反応性等により最適化することが好ましく、例えば、通常１時間～１６８時間が好ましく、収率及び／又は不純物の生成の観点から１時間～２４時間がより好ましく、１時間～６時間がさらに好ましい。

【００４４】

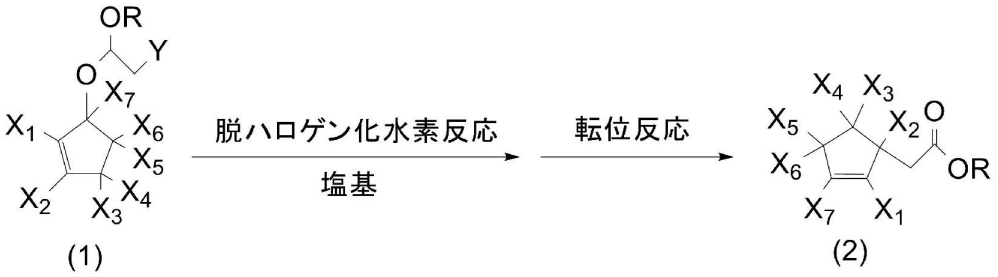
該置換反応により得られるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の単離及び／又は精製は、減圧蒸留及び／又は各種クロマトグラフィー等の通常の有機合成における精製方法から、適宜選択して用いることができるが、工業的経済性の観点から減圧蒸留が好ましい。また、該置換反応により得られるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）が十分な純度を有している場合には、粗生成物を精製せずにそのまま次の工程に用いてもよい。

【００４５】

Ｂ．次に、下記の一般式（２）で表される、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物の製造方法について以下に説明する。

（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）は、下記の反応式に示される通り、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）を塩基存在下で脱ハロゲン化水素（ＨＹ）反応させ、続いて転位反応に付すことにより得られる（下記の実施例２－１～実施例２－９を参照）。

【化１３】



【００４６】

出発物質であるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）については、上記で述べた通りである。上記一般式（１）におけるＲは上記で定義した通りであるが、反応性の観点から、炭素数１～４の直鎖状のアルキル基が好ましく、反応性の観点及び入手容易性の観点から、炭素数１～３の直鎖状のアルキル基、すなわち、メチル基、エチル基及びｎ－プロピル基がより好ましい。

【００４７】

次に、上記転位反応により得られる上記（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）について、以下に説明する。

上記一般式（２）におけるＲ及びX_1～X_7は、上記一般式（１）で定義した通りである。（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）がハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）から合成される場合に、該一般式（２）中のX_1～X_7はそれぞれ、該一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変である。

【００４８】

該（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）としては、（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸メチル、（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル、（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－プロピル、（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル、（４－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸メチル、（４－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（４－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－プロピル及び（４－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル等の（モノメチル－２－シクロペンテニル）酢酸直鎖状アルキルエステル；（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル、（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソブチル、（４－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル及び（４－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソブチル等の（モノメチル－２－シクロペンテニル）酢酸分岐鎖状アルキルエステル；（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸メチル、（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル、（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－プロピル、（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル、（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸メチル、（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル、（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－プロピル及び（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル等の（ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸直鎖状アルキルエステル；（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル、（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソブチル、（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル及び（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソブチル等の（ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸分岐鎖状アルキルエステル；（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸メチル、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－プロピル、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル、（１，２，５－トリメチル－２－シク

ロペンテニル）酢酸メチル、（１，２，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル、（１，２，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－プロピル及び（１，２，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル等の（トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸直鎖状アルキルエステル；並びに、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソブチル、（１，２，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル及び（１，２，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソブチル等の（トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸分岐鎖状アルキルエステルが挙げられる。

【００４９】

更に、上記一般式（２）において１つ以上の不斉炭素原子を有する場合、エナンチオマー、ジアステレオマー並びにこれら立体異性体の同量及び非同量の混合物が挙げられる。

【００５０】

上記脱ハロゲン化水素反応は、塩基の存在下で行われ、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。

脱ハロゲン化水素反応に使用される塩基としては、例えば、ナトリウム＝メトキシド、ナトリウム＝エトキシド、ナトリウム＝ｔ－ブトキシド、リチウム＝メトキシド、リチウム＝エトキシド、リチウム＝ｔ－ブトキシド、カリウム＝メトキシド、カリウム＝エトキシド及びカリウム＝ｔ－ブトキシド等の金属アルコキシド類；水酸化ナトリウム、水酸化リチウム及び水酸化カリウム等の金属水酸化物；メチルリチウム、エチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム及び塩化メチルマグネシウム等の有機金属試薬；リチウム＝ジイソプロピルアミド、リチウム＝ヘキサメチルジシラジド、ナトリウム＝ヘキサメチルジシラジド及びリチウム＝ジシクロヘキシルアミド等の金属アミド類；並びに、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、ピロリジン、ピペリジン、コリジン、ルチジン、モルホリン、ピペラジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ-７-エン及び１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エン等の有機窒素化合物類が挙げられ、反応性及び／又は不純物生成の観点から金属アルコキシド類が好ましい。

該塩基は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の種類及び／又は反応性及び／又は選択性を考慮して任意に選択できる。

該塩基の使用量としては、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の構造及び／又は反応性により異なるが、該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）１モルに対して、０．２モル～５．０モルが好ましく、収率及び／又は不純物生成の観点から０．５モル～２．０モルがより好ましい。

【００５１】

該脱ハロゲン化水素反応に使用される溶媒としては、該脱ハロゲン化水素反応に悪影響を与えない溶媒であれば、任意に使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピル＝アルコール、ｔ－ブチル＝アルコール等のアルコール系溶媒；ジエチル＝エーテル、ジ－ｎ－ブチル＝エーテル、ジ－ｔ－ブチル＝エーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン及びジエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル等のエーテル系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の炭化水素系溶媒；Ｎ，Ｎ-ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ジメチル＝スルホキシド、ヘキサメチルホスホリック＝トリアミド等の非プロトン性極性溶媒類；並びに、アセトニトリル等のニトリル系溶媒が挙げられ、反応性の観点からエーテル系溶媒及び非プロトン性極性溶媒類が好ましい。

該溶媒は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の種類及び／又は反応性及び／又は選択性を考慮して任意に選択できる。

該溶媒の使用量は、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタ

ール化合物（１）の反応性及び／又は溶解性を考慮して任意に選択できる。例えば、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）１モルに対して、３０ｇ～１００００ｇが好ましく、反応性及び／又は経済性の観点から１００ｇ～５０００ｇがより好ましい。

【００５２】

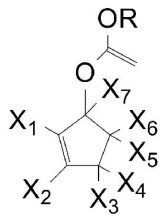
該脱ハロゲン化水素反応の反応温度は、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。例えば、－６０℃～１５０℃が好ましく、反応性及び／又は不純物の生成の観点から－２０℃～８０℃がより好ましい。

該脱ハロゲン化水素反応の反応時間は、基質であるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の消失を確認するために、ガスクロマトグラフィー及び／又は薄層クロマトグラフィー等で上記反応の進行を追跡して、該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の反応性等により最適化することが好ましく、例えば、通常１時間～１６８時間が好ましく、収率及び／又は不純物の生成の観点から１時間～２４時間がより好ましく、１時間～１２時間がよりさらに好ましい。

【００５３】

該脱ハロゲン化水素反応後、該反応系内では、脱ハロゲン化水素反応生成物として、下記一般式（６）で表されるアルキル＝２－シクロペンテニル＝ケテン＝アセタール化合物が生成していると考えられる。

【化１４】



（６）

上記一般式（６）中、Ｒ、X_1～X_7は、上記一般式（１）で定義した通りである。アルキル＝２－シクロペンテニル＝ケテン＝アセタール化合物（６）がハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）から合成される場合に、該一般式（６）中のX_1～X_7はそれぞれ、該一般式（１）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変である。

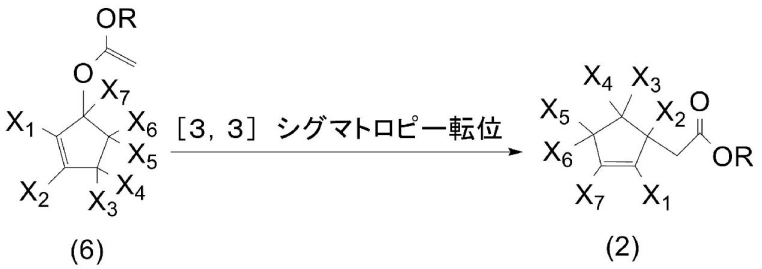
【００５４】

上記脱ハロゲン化水素反応生成物は、減圧蒸留及び／又は各種クロマトグラフィー等の通常の有機合成における精製方法により単離及び／又は精製し、その後に、次の転位反応に使用することができる。該脱ハロゲン化水素反応生成物の性質上、単離及び／又は精製が困難である場合には、そのまま次の転位反応に使用することが好ましい。

【００５５】

次に、上記転位反応では、下記の反応式に示される通り、［３，３］シグマトロピー転位により、上記脱ハロゲン化水素反応生成物から（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）が生成される。該（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）におけるX_2がメチル基である場合、アルコキシカルボニルメチル基が結合する炭素が４級となって立体障害が大きくなるため、通常のアニオン種等を用いた方法での構築は困難と予想され、［３，３］シグマトロピー転位を用いる製造方法が有効であると考えられる。

【化１５】



【００５６】

該転位反応は、溶媒中又は溶媒を使用せず行うことができ、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。

該転位反応に使用される溶媒としては、該転位反応に悪影響を与えない溶媒であれば、任意に使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピル＝アルコール及びｔ－ブチル＝アルコール等のアルコール系溶媒；ジエチル＝エーテル、ジ－ｎ－ブチル＝エーテル、ジ－ｔ－ブチル＝エーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン及びジエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル等のエーテル系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の炭化水素系溶媒；Ｎ，Ｎ-ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ジメチル＝スルホキシド及びヘキサメチルホスホリック＝トリアミド等の非プロトン性極性溶媒類；並びに、アセトニトリル等のニトリル系溶媒が挙げられ、反応性の観点からエーテル系溶媒及び非プロトン性極性溶媒類が好ましい。

該溶媒は、１種類又は必要に応じて、２種以上を使用してもよく、上記脱ハロゲン化水素反応生成物の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。

【００５７】

また、上記脱ハロゲン化水素反応生成物を単離及び／又は精製せずに、引き続き転位反応において使用する場合、該脱ハロゲン化水素反応に使用した溶媒をそのまま、該転位反応において使用することができ、更に反応温度及び／又は濃度の調節のために、該転位反応において溶媒を新たに添加することができる。

該転位反応に使用される溶媒の使用量は、基質である上記脱ハロゲン化水素反応生成物の反応性及び／又は溶解性を考慮して任意に選択できる。例えば、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）又は上記脱ハロゲン化水素反応生成物１モルに対して、０ｇ超～１００００ｇが好ましく、反応性及び／又は経済性の観点から５０ｇ～３０００ｇがより好ましい。

【００５８】

該転位反応の反応温度は、上記脱ハロゲン化水素反応生成物の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。例えば、－６０℃～２５０℃が好ましく、反応性及び／又は不純物の生成の観点から０℃～１５０℃がより好ましい。

該転位反応の反応時間は、上記脱ハロゲン化水素反応生成物の消失を確認するためにガスクロマトグラフィー及び／又は薄層クロマトグラフィー等で上記反応の進行を追跡して、該脱ハロゲン化水素反応生成物の反応性等により、最適化することが好ましく、例えば、通常１時間～１６８時間が好ましく、収率及び／又は不純物の生成の観点から１時間～２４時間がより好ましく、１時間～６時間がよりさらに好ましい。

【００５９】

該転位反応により得られる（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の単離及び／又は精製は、減圧蒸留及び／又は各種クロマトグラフィー等の通常の有機合成における精製方法から、適宜選択して用いることができるが、工業的経済性の観点から減圧蒸留が好ましい。また、該転位反応により得られる（２－シクロペンテニル）酢酸エステル

化合物（２）が十分な純度を有している場合には、粗生成物を精製せずにそのまま次の工程に用いてもよい。

【００６０】

Ｃ．下記の一般式（３）で表される、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物の製造方法について、以下に説明する。

（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）は、下記の反応式に示される通り、上記Ｂ．で得られた（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）を加水分解反応に付すことにより得られる（下記の実施例３－１～実施例３－５を参照）。

【化１６】



【００６１】

出発物質である（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）については、上記で述べた通りである。

【００６２】

次に、上記加水分解反応により得られる（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）について、以下に説明する。

上記一般式（３）において、X_1～X_7は、上記一般式（１）で定義した通りである。（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）が（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）から合成される場合に、該一般式（３）中のX_1～X_7はそれぞれ、該一般式（２）中で選択した水素原子又はメチル基のまま不変である。

【００６３】

該（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）としては、（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸及び（４－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸等の（モノメチル－２－シクロペンテニル）酢酸；（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸及び（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸等の（ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸；並びに、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸及び（１，２，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸等の（トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸が挙げられる。

【００６４】

更に、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）が１つ以上の不斉炭素原子を有する場合、エナンチオマー、ジアステレオマー並びにこれら立体異性体の同量及び非同量の混合物が挙げられる。

【００６５】

上記加水分解反応は、公知の加水分解反応を用いておこなうことができ、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。

該加水分解反応は、例えば、塩基を使用した塩基性条件下、酸を使用した酸性条件下、又は塩類若しくはハロゲン化シラン類を使用した中性条件下で行うことができる。

【００６６】

塩基性条件下での加水分解に用いる塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム及び水酸化バリウム等の水酸化物塩類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウム等の炭酸塩類又は炭酸水素塩類；並びに、ナトリウム＝メトキシド、ナトリウム＝エトキシド、ナトリウム＝ｔ－ブトキシド、リチウム＝メトキシド、リチウム＝エトキシド、リチウム＝ｔ－ブトキシド、カリウム

＝メトキシド、カリウム＝エトキシド及びカリウム＝ｔ－ブトキシド等のアルコキシド類を挙げることができる。
該塩基は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の種類及び／又は反応性及び／又は選択性を考慮して任意に選択できる。
【００６７】
酸性条件下での加水分解に使用する酸としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸及び硝酸等の無機酸類；酢酸、ギ酸、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸及びｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸類；並びに、三塩化アルミニウム、アルミニウム＝エトキシド、アルミニウム＝イソプロポキシド、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、四塩化スズ、四臭化スズ、二塩化ジブチルスズ、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズオキシド、四塩化チタン、四臭化チタン、チタン（ＩＶ）＝メトキシド、チタン（ＩＶ）＝エトキシド及びチタン（ＩＶ）＝イソプロポキシド等のルイス酸類を挙げることができる。
該酸は、１種類又は必要に応じて、２種以上を使用してもよく、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の種類及び／又は反応性及び／又は選択性を考慮して任意に選択できる。
【００６８】
中性条件下での加水分解に使用する塩類又はハロゲン化シラン類としては、例えば、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、シアン化ナトリウム、シアン化カリウム、リチウム＝メタンチオレート及びナトリウム＝ベンゼンチオレート等の塩類；並びに、ヨウ化トリメチルシラン、臭化トリメチルシラン等のハロゲン化シラン類を挙げることができる。
該塩類又はハロゲン化シラン類は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の種類及び／又は反応性及び／又は選択性を考慮して任意に選択できる。
【００６９】
該加水分解反応は、塩基性条件下での加水分解が好ましく、収率及び／又は不純物生成の観点から水酸化物塩類、炭酸塩類又は炭酸水素塩類による加水分解反応がより好ましい。
該加水分解反応に使用する塩基、酸、又は塩類若しくはハロゲン化シラン類の使用量は、該（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の反応性等により、触媒量の非常に少ない量から大過剰量の範囲で任意に設定することができ、例えば、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）１モルに対して、０．１モル～５０．０モルが好ましく、反応時間及び／又は収率の観点から０．５モル～１０．０モルがより好ましい。
【００７０】
該加水分解反応に使用される溶媒としては、該加水分解反応に悪影響を与えない溶媒であれば、任意に使用することができ、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロピル＝アルコール及びｔ－ブチル＝アルコール等のアルコール系溶媒；ジエチル＝エーテル、ジ－ｎ－ブチル＝エーテル、ジ－ｔ－ブチル＝エーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン及びジエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル等のエーテル系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の炭化水素系溶媒；Ｎ，Ｎ-ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ジメチル＝スルホキシド及びヘキサメチルホスホリック＝トリアミド等の非プロトン性極性溶媒類；並びに、アセトニトリル等のニトリル系溶媒が挙げられ、反応性の観点からアルコール系溶媒及びエーテル系溶媒類が好ましい。
該溶媒は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、上記（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。
該溶媒の使用量は、上記（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の反応性及び／又は溶解性を考慮して任意に選択できる。例えば、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）１モルに対して、３０ｇ～２００００ｇが好ましく、反応性及び／

又は経済性の観点から５０ｇ～８０００ｇがより好ましい。

【００７１】

該加水分解反応の反応温度は、上記（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。例えば、－６０℃～２５０℃が好ましく、反応性及び／又は不純物の生成の観点から０℃～１００℃がより好ましい。

該加水分解反応の反応時間は、基質である上記（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の消失を確認するために、ガスクロマトグラフィー及び／又は薄層クロマトグラフィー等で上記反応の進行を追跡して、該（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の反応性等により最適化することが好ましく、例えば、通常１時間～１６８時間が好ましく、収率及び／又は不純物の生成の観点から１時間～２４時間がより好ましく、１時間～１２時間がよりさらに好ましい。

【００７２】

また、該加水分解反応により得られる（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）は、塩基性の条件下で、カルボン酸塩として水層へ溶解し、抽出し、そして、有機層を分液し、その後、該得られた水層を酸性化して有機溶媒により再抽出することができる。

【００７３】

該加水分解反応より得られる（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）の単離及び／又は精製は、減圧蒸留及び／又は各種クロマトグラフィー等の通常の有機合成における精製方法から適宜選択して用いることができるが、工業的経済性の観点から、減圧蒸留が好ましい。また、目的物である（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）が十分な純度を有している場合には、粗生成物を精製せずにそのまま次の工程に用いてもよい。

【００７４】

以上のようにして、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）を塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応させ、続いて転位反応に付すことにより、発火性を有する原料及び工業的に高価な原料を使用せずに、工業的に容易に適用可能な反応温度範囲において、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）及び（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）を効率よく且つ工業的に製造できる。

【実施例】

【００７５】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

なお、以下において、「純度」は、特に明記しない限り、ガスクロマトグラフィー（以下「ＧＣ」とも表す。）分析によって得られた面積百分率を示し、「生成比」はＧＣ分析によって得られた面積百分率の相対比を示す。

また、「収率」は、ＧＣ分析によって得られた面積百分率を基に算出した収率を示す。

収率は、出発原料及び生成物の純度（％ＧＣ）を考慮して、以下の式に従い計算した。

収率（％）＝｛［（反応によって得られた生成物の重量×％ＧＣ）／生成物の分子量］÷［（反応における出発原料の重量×％ＧＣ）／出発原料の分子量］｝×１００

ＧＣ分析の条件は、下記の通りである。

「純度」及び「生成比」測定のためのＧＣ条件：ＧＣ：島津製作所　キャピラリガスクロマトグラフ　ＧＣ－２０１０，カラム：ＤＢ－５，０．２５μｍ×０．２５ｍｍφ×３０ｍ，キャリアーガス：Ｈｅ（１．５５ｍＬ／分）、検出器：ＦＩＤ，カラム温度：６０℃　３分保持　１０℃／分昇温　２３０℃。

【００７６】

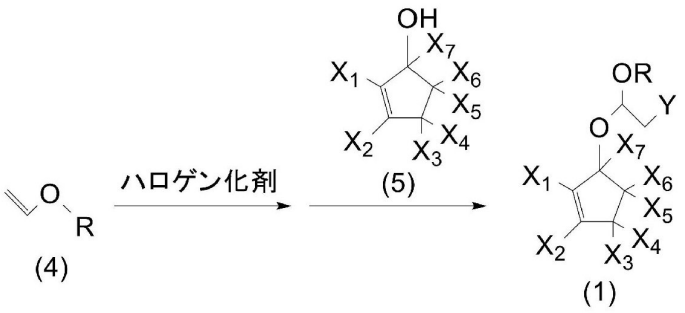
以下において、Ｈは水素原子を表し、Ｍｅはメチル基を表し、Ｅｔはエチル基を表し、^{n}ＢｕはＮ－ブチル基を表し、^{i}Ｐｒはイソプロピル基を表し、Ｂｒは臭素原子を表す。また、以下の反応式中、化合物（１）については、X_1～X_7の記載を省略する。

【００７７】

実施例１

以下の実施例１－１～実施例１－７は、下記に示す反応式の通り、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）の製造を記載する。

【化１７】

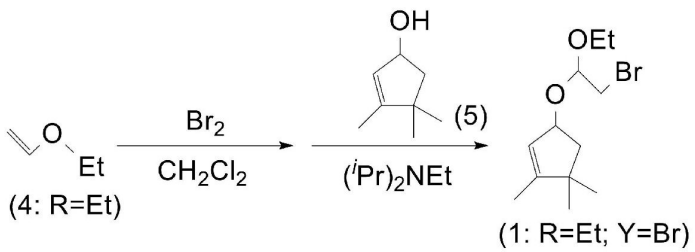


【００７８】

実施例１－１

ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

【化１８】



【００７９】

撹拌機、コンデンサー及び温度計を取り付けた反応器内を、窒素により置換し、そして該反応器に臭素（Br_2）（２６．３６ｇ：０．１６５モル）及び塩化メチレン（CH_2Cl_2）（７５０．０ｇ）を添加して、液温を－５℃～０℃に冷却した。該混合液に、エチル＝ビニル＝エーテル（４：Ｒ＝Ｅｔ）（１２．９８ｇ：０．１８０モル）を液温－５℃～０℃にて９０分掛けて滴下した。滴下終了後、反応液を液温－５℃～０℃にて３０分間撹拌した。撹拌終了後、ジイソプロピルエチルアミン（$(^iPr)_2NEt$）（２３．２７ｇ：０．１８０モル）を液温－５℃～０℃にて１０分掛けて添加した。添加終了後、３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（１８．９３ｇ：０．１５０モル，純度９４．９％）を液温－１０℃～－５℃にて１時間掛けて滴下した。滴下終了後、反応液を、液温－５℃～０℃にて１時間、続いて液温２０℃～２５℃にて３時間撹拌した。

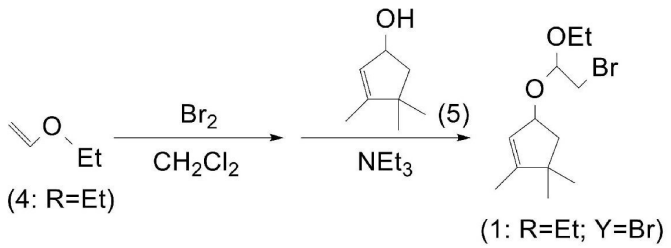
【００８０】

撹拌後、該反応液に３．５重量％炭酸水素ナトリウム水溶液（５００．０ｇ）を添加して反応を停止した。反応停止後、有機層と水層とに分液し、得られた有機層を水（３００．０ｇ）、続いて１０．０重量％塩化ナトリウム水溶液（３００．０ｇ）により順次洗浄した。該洗浄した有機層から溶媒を減圧下で除去し、その後、粗生成物を減圧蒸留により精製して、ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（３６．８４ｇ：０．１３３モル，収率８８．６％，純度９１．８％）が得られた。

【００８１】

上記で得られたブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シク

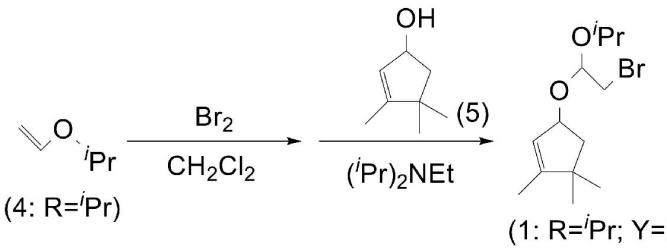
ロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の各種スペクトルデータを以下に示す。
（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １．００（１．５Ｈ，ｓ），１．００（１．５Ｈ，ｓ），１．１０（１．５Ｈ，ｓ），１．１１（１．５Ｈ，ｓ），１．２２（１．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ），１．２３（１．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．１Ｈｚ），１．６６（１．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ），１．６６（１．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝１．５Ｈｚ），１．７５（０．５Ｈ，ｑ，Ｊ＝４．４Ｈｚ），１．７７（０．５Ｈ，ｑ，４．４Ｈｚ），２．０２（０．５Ｈ，ｑ，Ｊ＝５．７Ｈｚ），２．０５（０．５Ｈ，ｑ，Ｊ＝５．７Ｈｚ），３．３２－３．３７（ｍ，２Ｈ），３．５３－３．６２（１Ｈ，ｍ），３．６３－３．７３（１Ｈ，ｍ），４．６２－４．６８（１Ｈ，ｍ），４．７１（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．９Ｈｚ），４．７３（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝３．１Ｈｚ），５．３５（１Ｈ，ｂｒ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １２．２９，１５．１３，１５．２２，２７．３１，２７．３５，２７．７３，２７．８２，３２．２９，３２．４２，４５．０９，４５．１６，４７．１２，４７．９９，６１．３４，６１．８９，７９．９５，８０．０２，１００．５３，１０１．００，１２３．２４，１２３．５８，１５３．８８，１５３．９３ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ １５２，１５１，１２５，１２３，９３，９１，８３，８１，７９，７７，７２，５７，４３，２９．
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）５８３，６８３，８２９，８９２，１０３２，１０５５，１１１５，１１９０，１２２３，１３３８，１３６１，１３７６，１４３７，１４６５，１６５３，２８６６，２９２９，２９５６，３０４６．
【００８２】
実施例１－２
ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の製造
【化１９】



【００８３】
塩基としてのジイソプロピルエチルアミン（（^{i}Ｐｒ）$_2$ＮＥｔ）の代わりにトリエチルアミン（ＮＥｔ$_3$）（１８．２１ｇ：０．１８０モル）を用いた以外は、実施例１－１と同じ操作をした。その結果、ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（３０．６０ｇ：０．１１０モル，収率７３．３％，純度８９．２％）が得られた。
【００８４】
上記で得られたブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の各種スペクトルデータは、実施例１－１で得られた各種スペクトルデータと同じであった。
【００８５】
実施例１－３
ブロモアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテ

ニル＝アセタール（１：Ｒ＝^{i}Ｐｒ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

【化２０】



【００８６】

エチル＝ビニル＝エーテル（４：Ｒ＝Ｅｔ）の代わりにイソプロピル＝ビニル＝エーテル（４：Ｒ＝^{i}Ｐｒ）（１５．５０ｇ：０．１８０モル）を用いた以外は、実施例１－１と同じ操作をした。その結果、ブロモアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝^{i}Ｐｒ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（４１．１９ｇ：０．１４１モル，収率９４．３％，純度８７．８％）が得られた。

【００８７】

上記で得られたブロモアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝^{i}Ｐｒ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　０．９７（１．５Ｈ，ｓ），０．９７（１．５Ｈ，ｓ），１．０５（１．５Ｈ，ｓ），１．０５（１．５Ｈ，ｓ），１．１０（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．０Ｈｚ），１．１２（３Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝６．３，３．０Ｈｚ），１．６２－１．６５（４Ｈ，ｍ），１．９７（０．５Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１３．２，７．０Ｈｚ），２．０２（０．５Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１３．２，７．０Ｈｚ），３．３５－３．４１（２Ｈ，ｍ），３．８２－３．８６（１Ｈ，ｍ），４．６２（１Ｈ，ｍ），４．６９（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝５．１Ｈｚ），４．７１（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝５．１），５．３５（１Ｈ，ｄ，２２．８Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１１．９７，１２．０２，２２．１４，２２．３５，２３．０２，２３．０６，２６．９７，２７．５７，２７．５８，３４．００，３４．０４，４４．５１，４４．５９，４６．９６，４７．６９，６８．３９，６８．５１，７８．２３，７８．２４，９８．６２，９８．７８，１２３．９６，１２４．２５，１５２．１０，１５２．１３ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１６８，１６７，１５１，１２５，１１０，１０９，９３，９１，７７，５８，４３，２７．

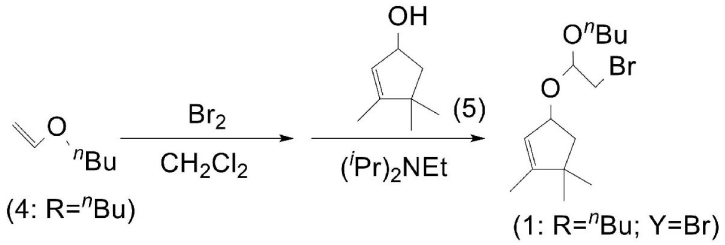
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６８１，８２９，１０２６，１１２４，１１７１，１２０２，１３３７，１３８０，１４２１，１４３７，１４６６，２８６７，２９２９，２９６９，３０４５．

【００８８】

実施例１－４

ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝^{n}Ｂｕ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

【化２１】



【００８９】

エチル＝ビニル＝エーテル（４：Ｒ＝Ｅｔ）の代わりにｎ－ブチル＝ビニル＝エーテル（４：Ｒ＝^{n}Ｂｕ）（１８．０３ｇ：０．１８０モル）を用いた以外は、実施例１－１と同じ操作をした。その結果、ブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝^{n}Ｂｕ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（３４．６２ｇ：０．１１３モル，収率７５．６％，純度８４．０％）が得られた。

【００９０】

上記で得られたブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝^{n}Ｂｕ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　０．８８（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．５Ｈｚ），０．９７（３Ｈ，ｓ），１．０５（３Ｈ，ｓ），１．３４（２Ｈ，ｓｅｘｔｄ，Ｊ＝７．５，２．４Ｈｚ），１．４６－１．５１（２Ｈ，ｍ），１．６３－１．６６（４Ｈ，ｍ），１．９８（０．５Ｈ，ｑ，Ｊ＝６．６Ｈｚ），２．０１（０．５Ｈ，ｑ，Ｊ＝６．６Ｈｚ），３．３９－３．４７（３Ｈ，ｍ），３．５０－３．５７（１Ｈ，ｍ），４．６０－４．６２（１Ｈ，ｍ），４．６７（１Ｈ，ｑ，Ｊ＝５．６Ｈｚ），５．３３（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝１．５Ｈｚ），５．３７（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝１．５Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１１．９７，１２．０２，１３．６９，１８．７８，２６．９５，２７．５６，３１．２９，３１．３１，３３．２５，３３．２９，４４．５１，４４．５９，４６．８７，４７．５５，６５．０３，６５．４５，７９．１１，７９．２１，９９．９４，１００．２３，１２３．８２，１２４．２２，１５２．２０，１５２．３１ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１８１，１７９，１５１，１２５，１０９，９３，９１，７７，５７，４１．

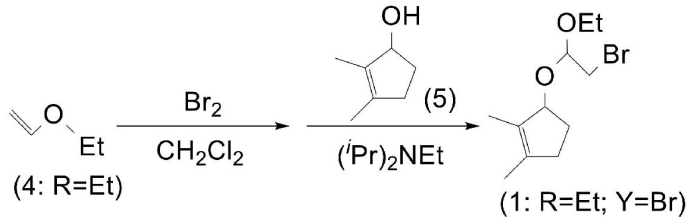
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６８４，８２９，１０３６，１１１４，１１８７，１２２４，１３３８，１３６０，１３７７，１４３５，１４６５，１６５３，２８６９，２９３３，２９５７，３０４７．

【００９１】

実施例１－５

ブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

【化２２】



【００９２】

反応基質としての３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の代わりに２，３－ジメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）（１６．８３ｇ：０．１５０モル，純度９３．６％）を用いた以外は、実施例１－１と同じ操作をした。その結果、ブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（３３．７９ｇ：０．１２８モル，収率８５．３％，純度８７．８％）が得られた。

【００９３】

上記で得られたブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１．１２（１．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），１．１４（１．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ），１．６０－１．６２（６Ｈ，ｍ），１．６３－１．７０（１Ｈ，ｍ），２．０３－２．１５（２Ｈ，ｍ），２．３０（１Ｈ，ｂｒ），３．４１－３．４９（２Ｈ，ｍ），３．５１－３．６５（２Ｈ，ｍ），４．４７（０．５Ｈ，ｂｒ），４．５５（０．５Ｈ，ｂｒ），４．６８（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝５．４Ｈｚ），４．７０（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝５．４Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１１．３０，１１．３１，１３．９５，１５．１５，１５．２３，２８．９１，２９．８７，３３．３６，３３．４６，３５．０７，３５．１８，６０．７８，６１．３２，８５．３０，８６．７８，９９．５３，１０１．３７，１３０．８３，１３１．３３，１３５．２７，１３５．８１ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１５２，１４９，１３７，１２３，１２１，１１１，９５，９４，７９，７２，５５，４２，２９．

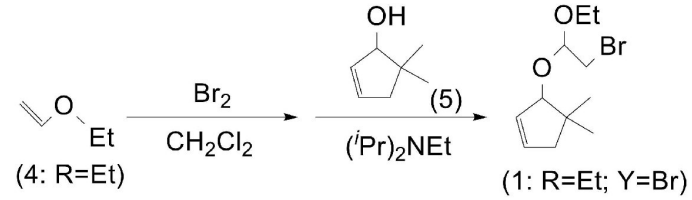
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６８３，１０３１，１０５６，１１１３，１１８５，１３３６，１３８１，１４２２，１４４２，２８４９，２９１３，２９７４．

【００９４】

実施例１－６

ブロモアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

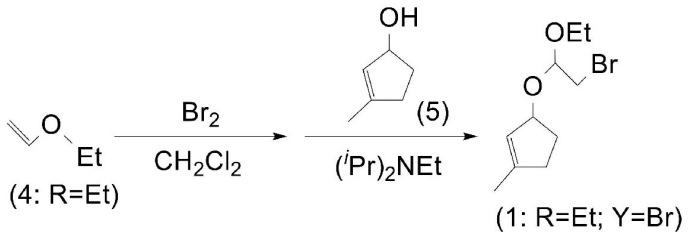
【化２３】



【００９５】
反応基質としての３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の代わりに５，５－ジメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ）（１６．８３ｇ：０．１５０モル，純度８２．３％）を用いた以外は、実施例１－１と同じ操作をした。その結果、ブロモアセト酢アトルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（３６．２８ｇ：０．１３８モル，収率９１．９％，純度８０．８％）が得られた。

【００９６】
上記で得られたブロモアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の各種スペクトルデータを以下に示す。
（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １．０７（１．５Ｈ，ｓ），１．０８（１．５Ｈ，ｓ），１．２４（１．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝５．１Ｈｚ），１．２５（１．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），２．０４－２．０６（０．５Ｈ，ｍ），２．０７－２．０９（０．５Ｈ，ｍ），２．２３（０．５Ｈ，ｑｕｉｎ，Ｊ＝２．４Ｈｚ），２．２６（０．５Ｈ，ｑｕｉｎ，Ｊ＝１．８Ｈｚ），３．３３－３．４０（２Ｈ，ｍ），３．５６－３．７４（２Ｈ，ｍ），４．１７（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１２．６Ｈｚ），４．７４－４．７７（１Ｈ，ｍ），５．７２（０．５Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝６．３，４．２Ｈｚ），５．７５（０．５Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝５．８，３．９Ｈｚ），５．８９－５．９２（１Ｈ，ｍ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１５０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １５．３６，２３．２４，２３．３３，２８．７１，２９．０２，３２．１１，３２．４９，４１．９６，４２．１６，４６．７８，４６．８２，６１．１８，６２．０１，８８．５４，９０．５２，１０１．０２，１０２．４４，１３０．１２，１３１．０２，１３４．３７，１３４．８５ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ １５３，１５１，１２５，１２３，８１，７９，５５，４１．
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６８４，１０３１，１０５６，１１２５，１１９０，１３４６，１３６４，１４２２，１４４４，１４６７，２８７０，２９０１，２９２９，２９５８，２９７５．

【００９７】
実施例１－７
ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の製造
【化２４】



【００９８】
反応基質としての３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の代わりに３－メチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ）（１４．７２ｇ：０．１５０モル，純度９３．６％）を用いた以外は、実施例１－１と同じ操作をした。その結果、ブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３－メチル－２－シクロペンテ

ニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（２７．２８ｇ：０．１１０モル，収率７３．３％，純度８９．９％）が得られた。

【００９９】

上記で得られたブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １．１２（１．５Ｈ，ｔ，６．９Ｈｚ），１．１２（１．５Ｈ，ｔ，７．２Ｈｚ），１．７０－１．７７（４Ｈ，ｍ），２．７０－２．１３（１Ｈ，ｂｒ ｍ），２．１３－２．２２（１Ｈ，ｍ），２．２８－２．４５（１Ｈ，ｂｒ ｍ），３．３９－３．４６（２Ｈ，ｍ），３．４８－３．５３（１Ｈ，ｍ），３．５６－３．６３（１Ｈ，ｍ），４．６８（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ），４．６９（０．５Ｈ，ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ），４．７２（１Ｈ，ｂｒ ｍ），５．４２（０．５Ｈ，ｂｒ ｔ，Ｊ＝１．８Ｈｚ），５．４６（０．５Ｈ，ｂｒ ｔ，Ｊ＝１．８Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １５．１３，１５．１６，１６．５１，１６．５５，３０．８８，３１．３６，３３．３９，３４．５５，３４．７１，６１．０５，８２．４１，８２．５２，９９．８７，１００．１４１２５．２８，１２５．６３，１４５．１３，１４５．１８ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ １５３，１５１，１２５，１２３，８１．

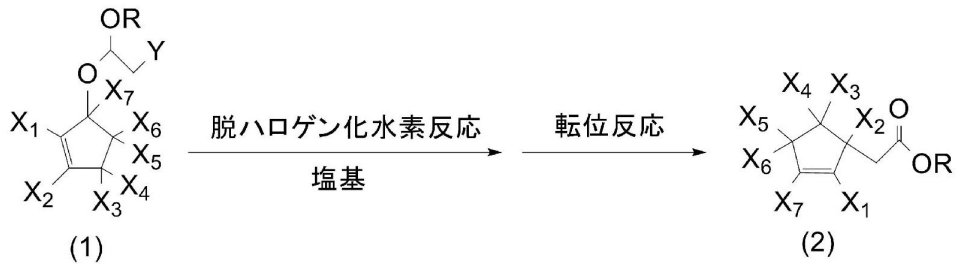
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６８１，８２６，９９６，１０２９，１１１１，１１５４，１１９０，１３４２，１３７８，１４４４，１６５８，２９１３，２９３２，２９７４．

【０１００】

実施例２

以下の実施例２－１～実施例２－９は、下記に示す反応式の通り、（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の製造を記載する。

【化２５】

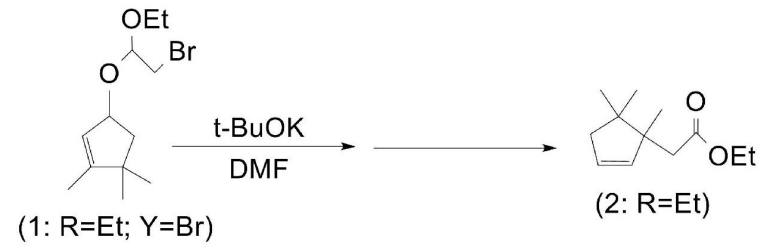


【０１０１】

実施例２－１

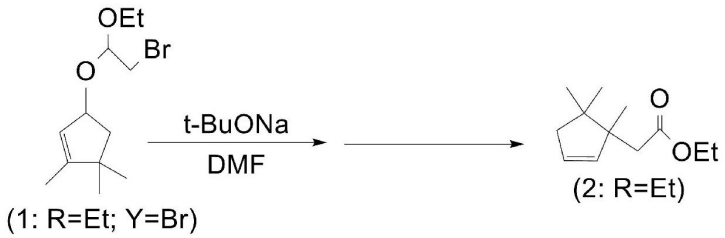
（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の製造

【化２６】

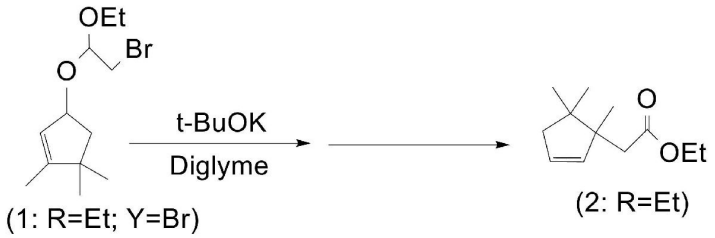


【０１０２】
攪拌機、コンデンサー及び温度計を取り付けた反応器内を、窒素により置換し、そして該反応器に、実施例１－１に従って得られたブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（２７．７２ｇ：０．１００モル，純度９２．０％）及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）（２８０．０ｇ）を添加し、液温が０℃～５℃になるように冷却した。この混合液に、カリウム＝ｔ－ブトキシド（ｔ－ＢｕＯＫ）（１２．３４ｇ：０．１１０モル）を液温０℃～５℃にて３０分間掛けて添加した。添加終了後、液温２０～２５℃にて４時間反応させた。
【０１０３】
反応終了後、反応液を１００℃に加熱し、５時間攪拌した。攪拌終了後、反応液を０℃～５℃に冷却し、該反応器に水（２５０．０ｇ）を添加して反応を停止した。該反応器にジエチル＝エーテル（３００．０ｇ）を添加して抽出し、有機層と水層に分液し、該有機層を１０重量％塩化ナトリウム水溶液（３００．０ｇ）により洗浄した。該洗浄した有機層から溶媒を減圧下で除去し、そして、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（９．７６ｇ：０．０５０モル，収率４９．７％，純度８２．２％）が得られた。
【０１０４】
上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。
（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　０．９２（３Ｈ，ｓ），０．９６（３Ｈ，ｓ），０．９６（３Ｈ，ｓ），１．２５（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．３Ｈｚ），２．０９（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１５．７，２．１Ｈｚ），２．１６（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１６．１，２．２Ｈｚ），２．１８（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．４Ｈｚ），２．３１（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．４Ｈｚ），４．１１（２Ｈ，ｑ，Ｊ＝７．１Ｈｚ），５．６２（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝５．７，２．４Ｈｚ），５．７７（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝５．７，１．９Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１４．２７，１９．７９，２３．９５，２４．４７，４０．７８，４４．０４，４６．６４，４９．８１，５９．９７，１２７．７７，１３８．７９，１７３．０７ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１９６（M^{+}），１８１，１６７，１５０，１３５，１２２，１０９，１０８，１０７，９３，９１，８１，７９，７７，６７，５５，４１，２８．
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（cm^{-1}）７１６，７４２，９５６，１０３４，１１３１，１１８７，１２１３，１２９４，１３３６，１３６７，１４４８，１４６３，１７３４，２８４３，２８７２，２９６８，２０５２．
【０１０５】
実施例２－２
（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の製造
実施例２－１の反応終了後に反応液を１００℃に加熱し、５時間攪拌したことの代わりに、反応液を１４０℃に加熱し、８時間攪拌した以外は、実施例２－１と同じ操作をした。その結果、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（９．３８ｇ：０．０４８モル，収率４７．８％，純度８０．０％）が得られた。
【０１０６】
上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータは、実施例２－１で得られた各種スペクトルデータと同じであった。

【０１０７】
実施例２－３
（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の製造
【化２７】



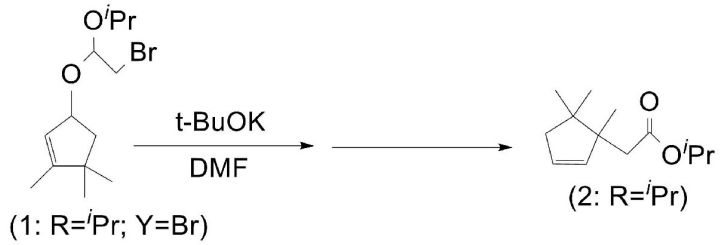
【０１０８】
実施例２－１で用いた塩基としてのカリウム＝ｔ－ブトキシド（ｔ－ＢｕＯＫ）の代わりに、ナトリウム＝ｔ－ブトキシド（ｔ－ＢｕＯＮａ）（１０．５７ｇ：０．１１０モル）を用いた以外は、実施例２－１と同じ操作をした。その結果、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（８．６２ｇ：０．０４４モル，収率４３．９％，純度８３．７％）が得られた。
上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータは、実施例２－１で得られた各種スペクトルデータと同じであった。
【０１０９】
実施例２－４
（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の製造
【化２８】



【０１１０】
実施例２－１で用いた溶媒としてのＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）の代わりに、ジエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル（Ｄｉｇｌｙｍｅ）（２８０．０ｇ）を用いた以外は、実施例２－１と同じ操作をした。その結果、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（９．５０ｇ：０．０４８モル，収率４８．４％，純度８４．０％）が得られた。
【０１１１】
上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータは、実施例２－１で得られた各種スペクトルデータと同じであった。
【０１１２】
実施例２－５
（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル（２：Ｒ＝^{i}Ｐｒ

；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）の製造

【化２９】



【０１１３】

実施例２－１で用いた反応基質としてのブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の代わりに、実施例１－３に従って得られたブロモアセトアルデヒド＝イソプロピル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝^{i}Ｐｒ；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（２９．１２ｇ：０．１００モル，純度９５．０％）を用い、且つ、実施例２－１のシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製の代わりに減圧蒸留による精製を用いた以外は、実施例２－１と同じ操作をした。その結果、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル（２：Ｒ＝^{i}Ｐｒ；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）（６．３７ｇ：０．０３０モル，収率３０．３％，純度８４．５％）が得られた。

【０１１４】

上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソプロピル（２：Ｒ＝^{i}Ｐｒ；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　０．９３（３Ｈ，ｓ），０．９７（６Ｈ，ｓ），１．２４（６Ｈ，ｄ，６．０Ｈｚ），２．０９（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１６．０，１．８Ｈｚ），２．１５－２．１９（２Ｈ，ｍ），２．２９（１Ｈ，ｄ，１３．２Ｈｚ），５．０１（１Ｈ，ｓｅｐ，Ｊ＝６．６Ｈｚ），　５．６３（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝５．７，２．４Ｈｚ），５．７９（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝６．０，１．８Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１９．９８，２２．０３，２２．０５，２４．０５，２４．７２，４１．２２，４４．２２，４６．７９，５０．０３，６７．４３，１２７．８６，１３９．００，１７２．８０ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　２１０（Ｍ$^{+}$），１６７，１５３，１３５，１２１，１０９，１０８，１０７，９３，９１，８１，６７，５５，４３，２７．

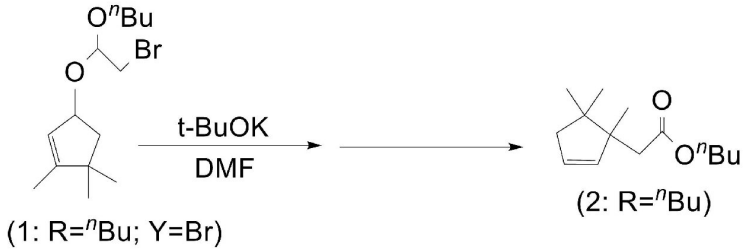
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）７１６，７４１，９６４，１１０８，１１８２，１２１５，１２７８，１２９３，１３１９，１３７４，１３８６，１４５０，１４６８，１６８７，１７３０，２８７４，２９３５，２９７４，３０５３．

【０１１５】

実施例２－６

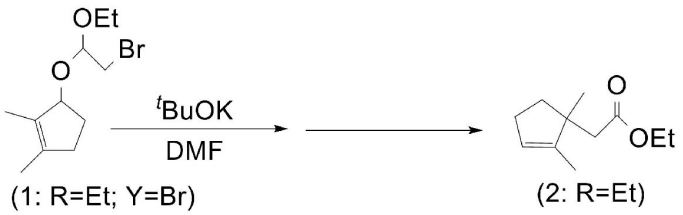
（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル（２：Ｒ＝^{n}Ｂｕ；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）の製造

【化３０】



【０１１６】
実施例２－１で用いた反応基質としてのブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の代わりに、実施例１－４で得られたブロモアセトアルデヒド＝ｎ－ブチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝^{n}Ｂｕ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（３０．５３ｇ：０．１００モル，純度８４．０％）を用い、且つ得られた粗生成物を、実施例２－１で用いたシリカゲルクロマトグラフィーの代わりに減圧蒸留による精製を用いた以外は、実施例２－１と同じ操作をした。その結果、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル（２：Ｒ＝^{n}Ｂｕ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（４．９８ｇ：０．０２２モル，収率２２．２％，純度６４．５％）が得られた。
【０１１７】
上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル（２：Ｒ＝^{n}Ｂｕ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。
（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ ０．９３－０．９５（６Ｈ，ｍ），０．９７（６Ｈ，ｓ），１．３５－１．４２（３Ｈ，ｍ），１．６１（３Ｈ，ｑｕｉｎ，Ｊ＝７．４Ｈｚ），２．０５（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１５．６Ｈｚ），２．１６－２．２１（２Ｈ，ｍ），２．３２（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．２Ｈｚ），４．０６（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝６．６Ｈｚ），５．６４（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝５．７，２．６Ｈｚ），５．７８（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．０Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １３．８５，１９．３７，２０．００，２４．１１，２４．６５，３０．８５，４１．００，４４．２１， ４６．８１，４９．９８，６４．１７，１２７．９６，１３８．９６，１７３．４１ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ ２２４（M^+），２０９，１６７，１５３，１３５，１２２，１０９，１０８，１０７，９３，８１，６７，５５，４１，２９．
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）７１６，９６５，１０２３，１０７２，１１３１，１１８６，１２１２，１２７７，１２９３，１３４１，１３６５，１３７３，１４６８，１７３４，２８７３，２９３４，２９６０，３０５３．
【０１１８】
実施例２－７
（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）の製造

【化３１】



【０１１９】

実施例２－１で用いた反応基質としてのブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の代わりに、実施例１－５に従って得られたブロモアセトアルデヒド＝２，３－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（２６．３２ｇ：０．１００モル，純度８７．９％）を用い、且つ得られた粗生成物を、実施例２－１で用いたシリカゲルクロマトグラフィーの代わりに減圧蒸留による精製を用いた以外は、実施例２－１と同じ操作をした。その結果、（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）（１５．１３ｇ：０．０８３モル，収率８３．０％，純度９７．３％）が得られた。

【０１２０】

上記で得られた（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１．０９（３Ｈ，ｓ），１．２４（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ），１．６３（３Ｈ，ｑ，Ｊ＝１．６Ｈｚ），１．６７－１．７２（１Ｈ，ｍ），２．１－２．１５（１Ｈ，ｍ），２．１７－２．２１（２Ｈ，ｍ），２．２１（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．２Ｈｚ），２．３３（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．２），４．０５－４．１４（２Ｈ，ｍ），５．２９（１Ｈ，ｂｒ　ｓ，Ｊ＝１．２Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１２．４９，１４．４０，２５．０８，２９．３２，３７．１２，４３．５９，４８．５９，６０．１２，１２４．７１，１４５．５６，１７２．５３ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１８２（M^+），１３６，９４，９２，７８，７７，６７，５５，５３，４１，３９，２９．

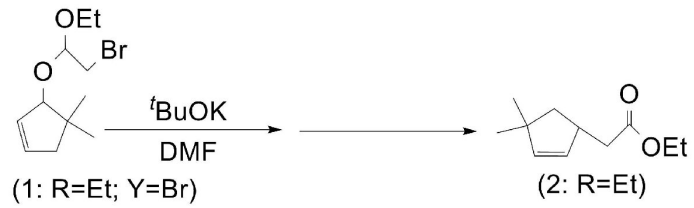
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）７９９，１０３６，１０９６，１１２９，１１７１，１２１６，１２８４，１３１５，１３６７，１４４６，１７３３，２８５２，２９３４，２９６１，３０３９．

【０１２１】

実施例２－８

（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ）の製造

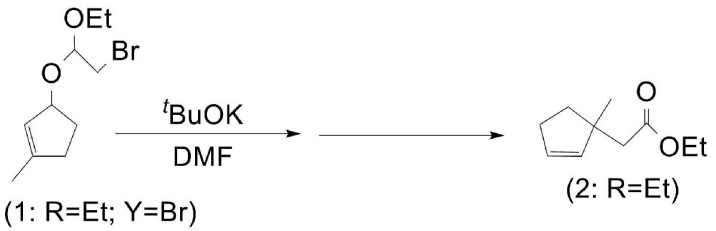
【化３２】



【０１２２】
実施例２－１で用いた反応基質としてのブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；$Ｘ_{1}$，$Ｘ_{5}$，$Ｘ_{6}$，$Ｘ_{7}$＝Ｈ；$Ｘ_{2}$，$Ｘ_{3}$，$Ｘ_{4}$＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の代わりに、実施例１－６に従って得られたブロモアセトアルデヒド＝５，５－ジメチル－２－シクロペンテニル＝エチル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；$Ｘ_{1}$，$Ｘ_{2}$，$Ｘ_{3}$，$Ｘ_{4}$，$Ｘ_{7}$＝Ｈ；$Ｘ_{5}$，$Ｘ_{6}$＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（２６．３２ｇ：０．１００モル，純度９７．７％）を用い、且つ得られた粗生成物を、実施例２－１で用いたシリカゲルクロマトグラフィーの代わりに減圧蒸留による精製を用いた以外は、実施例２－１と同じ操作をした。その結果、（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；$Ｘ_{1}$，$Ｘ_{2}$，$Ｘ_{3}$，$Ｘ_{4}$，$Ｘ_{7}$＝Ｈ；$Ｘ_{5}$，$Ｘ_{6}$＝Ｍｅ）（１４．９１ｇ：０．０８２モル，収率８１．８％，純度８１．０％）が得られた。

【０１２３】
上記で得られた（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；$Ｘ_{1}$，$Ｘ_{2}$，$Ｘ_{3}$，$Ｘ_{4}$，$Ｘ_{7}$＝Ｈ；$Ｘ_{5}$，$Ｘ_{6}$＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。
（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ　１．０３（３Ｈ，ｓ），１．０９（３Ｈ，ｓ），１．２５－１．２９（４Ｈ，ｍ），１．９６（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１２．６，７．８Ｈｚ），２．２９（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１５．０，８．４Ｈｚ），２．４０（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１２．０．６．３Ｈｚ），３．１６（１Ｈ，ｑｕｉｎ，Ｊ＝７．５Ｈｚ），４．１４（２Ｈ，ｑ，Ｊ＝３．８Ｈｚ），５．４８（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝５．４Ｈｚ），５．５４（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝５．５Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１５０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ　１４．４３，２８．４９，２９．９８，４１．２４，４１．８３，４５．３７，４５．７９，６０．３４，１３０．８４，１４２．４５，１７３．０７ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１８２（$Ｍ^{+}$），１６７，１５３，１３７，１２１，１０７，９５，９３，７９，７７，６７，５５，４１，２８．
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（$ｃｍ^{-1}$）７５７，１０３１，１１６７，１２５９，１３７１，１４６５，１７３７２８６４，２９５５，３０４１．

【０１２４】
実施例２－９
（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；$Ｘ_{1}$，$Ｘ_{3}$，$Ｘ_{4}$，$Ｘ_{5}$，$Ｘ_{6}$，$Ｘ_{7}$＝Ｈ；$Ｘ_{2}$＝Ｍｅ）の製造
【化３３】



【０１２５】
実施例２－１で用いた反応基質としてのブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；$Ｘ_{1}$，$Ｘ_{5}$，$Ｘ_{6}$，$Ｘ_{7}$＝Ｈ；$Ｘ_{2}$，$Ｘ_{3}$，$Ｘ_{4}$＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）の代わりに、実施例１－７で得られたブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３－メチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；$Ｘ_{1}$，$Ｘ_{3}$，$Ｘ_{4}$，$Ｘ_{5}$，$Ｘ_{6}$，$Ｘ_{7}$＝Ｈ；$Ｘ_{2}$＝Ｍｅ；Ｙ＝Ｂｒ）（２４．９２ｇ：０．１００モル，純度８９．９％）を用い、且つ得られた粗生成物を、実施例２－１で用いたシリカゲルクロマトグラフィーの代わりに減圧蒸留による精製を用いた以外は、実

施例２－１と同じ操作をした。その結果、（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ）（１２．２１ｇ：０．０７３モル，収率７２．６％，純度９７．６％）が得られた。

【０１２６】

上記で得られた（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １．１４（３Ｈ，ｓ），１．２５（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ），１．６７（１Ｈ，ｄｑ，Ｊ＝８．０，６．０Ｈｚ），１．９３（１Ｈ，ｄｑ，Ｊ＝８．４，６．６Ｈｚ），２．３２－２．３７（ｍ，４Ｈ），４．１１（２Ｈ，ｑ，Ｊ＝５．４），５．６２－５．６６（２Ｈ，ｍ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１５０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １４．４４，２６．４５，３１．５６，３７．１５，４５．８６，４７．５１，６０．１１，１２９．４７，１３９．１９，１７２．３８ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ １６８（M^+），１３９，１２２，１０７，９４，８１，６７，５３，４１，３９，２９．

（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）７３９，１０３５，１１２０，１２９０，１３１７，１３４０，１３６７，１４５４，１７３３，２８５２，２８６８，２９５７，３０５１．

【０１２７】

実施例３

以下の実施例３－１～実施例３－５は、下記に示す反応式の通り、（２－シクロペンテニル）酢酸化合物（３）の製造を記載する。

【化３４】



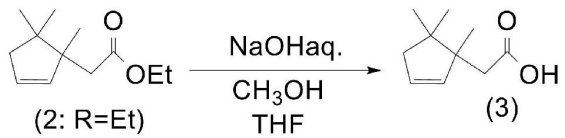
(2) (3)

【０１２８】

実施例３－１

（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の製造

【化３５】



(2: R=Et) (3)

【０１２９】

撹拌機、コンデンサー及び温度計を取り付けた反応器内を、窒素により置換し、そして該反応器に、実施例２－１に従って得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（１９．６３ｇ：０．１００モル，純度８２．２％，純度８２．２％）、メタノール（CH_3OH）（７０．０ｇ）及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（１５０．０ｇ）を添加し、液温が５０℃～５５℃になるように加熱した。この混合液に、５重量％水酸化ナトリウム水溶液（ＮａＯＨａｑ．）（３８０．０ｇ：０．４７５モル）を液温５０℃～５５

℃にて２時間掛けて添加した。添加終了後、液温５５～６０℃にて１０時間攪拌した。

【０１３０】

攪拌終了後、反応液を２５℃～３０℃に冷却し、ｎ－ヘキサン（１００．０ｇ）を添加して抽出し、有機層と水層に分液した。得られた水層に２０重量％塩酸（１５７．０ｇ）を液温０℃～１０℃にて滴下して酸性とした。その後、ｎ－ヘキサン（１５０．０ｇ）を添加して抽出し、有機層と水層に分液した。該有機層は、１５重量％塩化ナトリウム水溶液（５００．０ｇ）により２回洗浄した。該洗浄した有機層から溶媒を減圧下で除去することにより、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（１６．７６ｇ：０．０９９モル，収率９９．６％，純度９３．２％）が得られた。

該得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）は、精製せずにそのまま使用できる純度を有していた。

【０１３１】

上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ ０．９４（３Ｈ，ｓ），０．９７（３Ｈ，ｓ），１．０２（３Ｈ，ｓ），２．１２（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１６．１，２．０Ｈｚ），２．１８（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１６．１，２．３Ｈｚ），２．２３（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．８Ｈｚ），２．３６（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．８Ｈｚ），５．６６（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝６．１，２．４Ｈｚ），５．８０（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝６．１，１．９Ｈｚ），１１．５３（１Ｈ，ｂｒ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １９．６５，２４．０２，２４．３７，４０．３７，４４．１３，４６．５８，４９．７０，１２８．１４，１３８．４４，１７９．９６ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ １６８（M^+），１５３，１３５，１０９，９３，９１，７９，６７，５５，４１，２７．

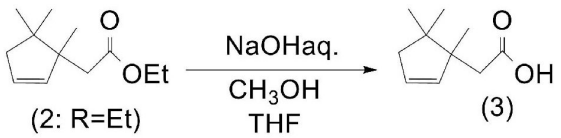
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６６１，７１６，７４１，９５４，１１３７，１１９９，１２３５，１２９５，１３７４，１３８６，１４０９，１４４９，１７０６，２８４４，２９６６，３０５３．

【０１３２】

実施例３－２

（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の製造

【化３６】



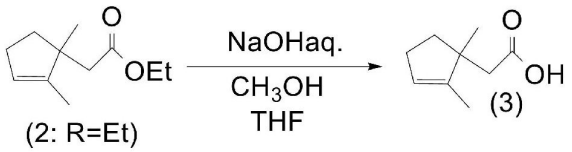
【０１３３】

反応基質として実施例２－１に従って得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の粗生成物（９．８１ｇ：０．０５０モル，純度４１．８％）を用いた以外は、実施例３－１と同じ操作をした。その結果、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）（８．０９ｇ：０．０４８モル，収率９６．２％，純度９６．１％）が得られた。

該得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）は、精製せずにそのまま使用できる純度を有していた。

【０１３４】
上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータは、実施例３－１で得られた各種スペクトルデータと同じであった。
また、本実施例３－２によると、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の純度が低い場合であっても、加水分解に使用する水酸化ナトリウム水溶液により水層へアルカリ抽出を行うことによって、得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の純度の向上が可能となる。

【０１３５】
実施例３－３
（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）の製造
【化３７】



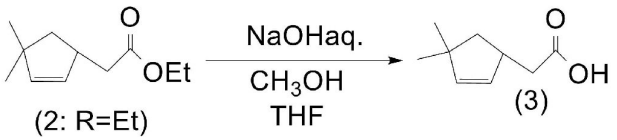
【０１３６】
実施例３－１で用いた反応基質としての（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の代わりに、実施例２－７に従って得られた（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）（１８．２３ｇ：０．１００モル，純度８９．６％）を用いた以外は、実施例３－１と同じ操作をした。その結果、（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）（１５．３４ｇ：０．０９９モル，収率９９．５％，純度９８．６％）が得られた。
該得られた（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）は、精製せずにそのまま使用できる純度を有していた。

【０１３７】
上記で得られた（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。
（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１．１３（３Ｈ，ｓ），１．６３（３Ｈ，ｑ，Ｊ＝１．８Ｈｚ），１．７１－１．７５（１Ｈ，ｍ），２．１１－２．１６（１Ｈ，ｍ），２．２０－２．２３（２Ｈ，ｍ），２．３０（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．２Ｈｚ），２．３９（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１３．８Ｈｚ），５．３２（１Ｈ，ｂｒ　ｄ，Ｊ＝１．２Ｈｚ），１０．０１（１Ｈ，ｂｒ　ｓ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１５０ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１２．４６，２４．８７，２９．３２，３７．１１，４３．３２，４８．４６，１２４．９９，１４５．３４，１７８．８８ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１５４（M^+），１３９，１２１，９４，９２、７９，６７，５５，４１，３９，２７．
（赤外線吸収スペクトル）（ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）４７５，６６４，８２３，９３８，１０２１，１０９８，１１３０，１１９０，１２３６，１２８８，１３１２，１３７９，１４０８，１４４２，１７０５，２８５４，２９３４，２９６１，３０３９．

【０１３８】
実施例３－４

（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ）の製造

【化３８】



【０１３９】

実施例３－１で用いた反応基質としての（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の代わりに、実施例２－８に従って得られた（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ）（１８．２３ｇ：０．１００モル，純度８２．１％）を用いた以外は、実施例３－１と同じ操作をした。その結果、（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ）（１５．０５ｇ：０．０９８モル，収率９７．６％，純度９４．５％）が得られた。

該得られた（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ）は、精製せずにそのまま使用できる純度を有していた。

【０１４０】

上記で得られた（４，４－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_2，X_3，X_4，X_7＝Ｈ；X_5，X_6＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。

（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（６００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１．０４（３Ｈ，ｓ），１．１０（３Ｈ，ｓ），１．３０（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１２．６，７．２Ｈｚ），２．０３（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１２．６，７．８Ｈｚ），２．３５（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１５．３，８．１Ｈｚ），２．４７（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝１５．６，７．２Ｈｚ），３．１７（１Ｈ，ｑｕｉｎ，Ｊ＝７．４Ｈｚ），５．５０（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝６．０，１．８Ｈｚ），５．５７（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝５．７，２．１Ｈｚ），９．４０（１Ｈ，ｂｒｓ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　２８．４６，２９．９５，４０．８７，４１．５２，４５．４２，４５．７７，１３０．４９，１４２．７７，１７９．２０ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１５４（M^+），１３９，１２１，９５，９４，７９，７７，６７，５５，４１，３９，２７．

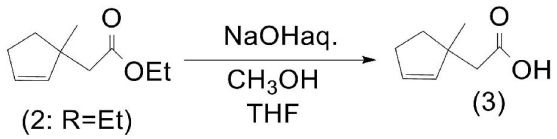
（赤外線吸収スペクトル）（ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６７５，７５６，９３６，１０４４，１２１２，１２８１，１３６１，１４０９，１７０９，２８６５，２９５４，３０４１．

【０１４１】

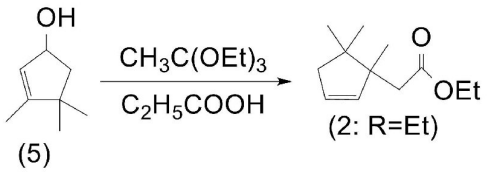
実施例３－５

（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ）の製造

【化３９】



【０１４２】
実施例３－１で用いた反応基質としての（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の代わりに、実施例２－９に従って得られた（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ）（１６．８２ｇ：０．１００モル，純度８６．９％）を用いた以外は、実施例３－１と同じ操作をした。その結果、（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ）（１３．３０ｇ：０．０９５モル，収率９４．９％，純度９８．０％）が得られた。
該得られた（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ）は、精製せずにそのまま使用できる純度を有していた。
【０１４３】
上記で得られた（１－メチル－２－シクロペンテニル）酢酸（３：X_1，X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2＝Ｍｅ）の各種スペクトルデータを以下に示す。
（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ １．１７（３Ｈ，ｓ），１．６７－１．７３（１Ｈ，ｍ），１．９１－１．９６（１Ｈ，ｍ），２．３４－２．４３（４Ｈ，ｍ），５．６４－５．６８（２Ｈ，ｍ），１１．５６（１Ｈ，ｂｒｓ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ ２６．１２，３１．３７，３７．１０，４５．４８，４７．１７，１２９．６４，１３８．７４，１７８．９４ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ １４０（M^+），１２２，１０７，８１，８０，７９，５３，４１，３９．
（赤外線吸収スペクトル）（ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６９２，７３７，９２４，１１００，１１２７，１２４６，１２８９，１３１５，１３５３，１３７５，１４０９，１７０６，２８６８，２９５７，３０５１．
【０１４４】
［比較例］
以下の比較例１及び２は、３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）から、非特許文献６に記載のジョンソン－クライゼン（Ｊｏｈｎｓｏｎ－Ｃｌａｉｓｅｎ）転位反応を用いた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の製造、並びに、２，３－ジメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）から、非特許文献６に記載のジョンソン－クライゼン（Ｊｏｈｎｓｏｎ－Ｃｌａｉｓｅｎ）転位反応を用いた（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_3，X_4，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_1，X_2＝Ｍｅ）の製造を記載する。
【０１４５】
比較例１
（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；X_1，X_5，X_6，X_7＝Ｈ；X_2，X_3，X_4＝Ｍｅ）の製造
【化４０】



【０１４６】
攪拌機、コンデンサー、分留頭及び温度計を取り付けた反応器内を、窒素により置換し、そして該反応器に３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：X

１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）（１２．６２ｇ：０．１００モル，純度９４．９％）、オルト酢酸トリエチル（ＣＨ３Ｃ（ＯＥｔ）３）（８１．１２ｇ：０．５００モル）及びプロピオン酸（Ｃ２Ｈ５ＣＯＯＨ）（０．７４ｇ：０．０１０モル）を添加し、液温１４０℃～１４５℃にて、還流するエタノールを分留頭より留去しながら、３８時間攪拌した。攪拌終了後、該反応液は液温２０℃～２５℃になるように冷却した。該反応液は、過剰なオルト酢酸トリエチルを減圧下で除去し、その後、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）（５．９５ｇ：０．０３０モル，収率３０．３％）が得られた。

【０１４７】

上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（核磁気共鳴スペクトル）及びマススペクトルデータは、実施例２－１で得られた^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びマススペクトルデータと同じであった。

【０１４８】

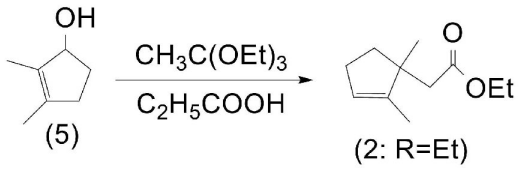
比較例１で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）の収率３０．３％は、実施例２－１での収率（４９．７％）、実施例２－２での収率（４７．８％）、実施例２－３での収率（４３．９％）及び実施例２－４での収率（４８．４％）よりも低かった。

【０１４９】

比較例２

（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；Ｘ３，Ｘ４，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ１，Ｘ２＝Ｍｅ）の製造

【化４１】



【０１５０】

比較例１で用いた反応基質としての３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：Ｘ１，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ２，Ｘ３，Ｘ４＝Ｍｅ）の代わりに２，３－ジメチル－２－シクロペンテン－１－オール（５：Ｘ３，Ｘ４，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ１，Ｘ２＝Ｍｅ）（１１．２２ｇ：０．１００モル，純度９３．６％）を用いた以外は、比較例１と同じ操作をした。その結果、（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；Ｘ３，Ｘ４，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ１，Ｘ２＝Ｍｅ）（７．４９ｇ：０．０４１モル，収率４１．１％）が得られた。

【０１５１】

上記で得られた（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；Ｘ３，Ｘ４，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ１，Ｘ２＝Ｍｅ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（核磁気共鳴スペクトル）及びマススペクトルデータは、実施例２－７で得られた^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びマススペクトルデータと同じであった。

【０１５２】

比較例２で得られた（１，２－ジメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ；Ｘ３，Ｘ４，Ｘ５，Ｘ６，Ｘ７＝Ｈ；Ｘ１，Ｘ２＝Ｍｅ）の収率４１．１％は、実施例２－７での収率（８３．０％）よりも低かった。

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｃ０７Ｃ　69/608(2006.01)　　Ｃ０７Ｃ　69/608

(54)【発明の名称】 合物からの（２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物及び（２－シクロペンテニル）酢酸化合物の製造方法

新潟県上越市頸城区西福島２８番地１ 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

審査官　安藤 倫世

(56)参考文献
特許第７４８３６５９（ＪＰ，Ｂ２）
特開２０２２－１８８５８７（ＪＰ，Ａ）
Organic Reactions (Hoboken, NJ, United States)，1996年，48，第２章，pp.614-617，and Registry No. 1071154-56-7
Journal of the American Chemical Society，1983年，105(22)，6765-6766，and Registry No. 87453-51-8; 6 (bromoacetal)
Tetrahedron，2016年，72(41)，6578-6588
Yunfan ZOU et al.，Synlett，2010年，(15)，pp.2319-2321，doi: 10.1055/s-0030-1258025
Journal of the American Chemical Society，1983年，105(11)，3741-3742
The Journal of Organic Chemistry，1952年，17(6)，807-811
Journal of Medicinal Chemistry，2006年，49(17)，5252-5261

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）