(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7483659号
(P7483659)

(45)発行日　令和6年5月15日(2024.5.15)

(24)登録日　令和6年5月7日(2024.5.7)

(51)国際特許分類
C07C　67/08　(2006.01)
C07C　69/145(2006.01)

FI
C07C　67/08
C07C　69/145

請求項の数　3　（全36頁）

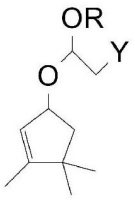
(21)出願番号　特願2021-96730(P2021-96730)
(22)出願日　令和3年6月9日(2021.6.9)
(65)公開番号　特開2022-188579(P2022-188579A)
(43)公開日　令和4年12月21日(2022.12.21)
審査請求日　令和5年6月22日(2023.6.22)

(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】　２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートの製造方法

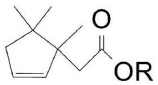
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）：
【化１】



（１）

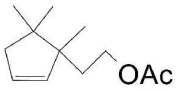
（式中、Ｒは炭素数１～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表し、Ｙはハロゲン原子を表す。）
で表されるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物を塩基の存在下で脱ハロゲン化水素反応させ、続いて転位反応に付して、下記一般式（２）：

【化２】



（２）

（式中、Ｒは上記で定義した通りである。）
で表される（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を得る工程と、
該（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）のアルコキシカルボニルメチル基（－ＣＨ$_2$Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ）を２－アセトキシエチル基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＡｃ）へと多段階変換することにより、下記式（３）：
【化３】



（３）

（式中、Ａｃはアセチル基を表す。）
で表される２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートを得る工程と
を少なくとも含む、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（３）の製造方法。
【請求項２】
前記多段階変換が、還元反応、そしてアセチル化反応に付すことにより行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記多段階変換が、加水分解反応、還元反応、そしてアセチル化反応に付すことにより行われる、請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、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ロングテイルド＝ミーリーバグ（Ｌｏｎｇｔａｉｌｅｄ　ｍｅａｌｙｂｕｇ，学名：Ｐｓｅｕｄｏｃｏｃｃｕｓ　ｌｏｎｇｉｓｐｉｎｕｓ）は、ブドウ、リンゴ、カンキツ及びナシ等の多くの農業作物を吸汁加害し、更には、それ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、その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】
ロングテイルド＝ミーリーバグ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が報告されている（下記の非特許文献１）。また、こ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＝アセテートと、その鏡像体（エナンチオマー）との等量混合物であるラセミ体（±）－２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートとの間で、ロングテイルド＝ミーリーバグの誘引活性に差がないことも報告されている（非特許文献１）。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、上記のラセミ体（±）－２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートの製造方法の確立が、安価な性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。
【０００６】
このラセミ体フェロモン物質の製造方法の１つに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、目的化合物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２）。
【０００７】
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－シクロペンテン－１－オール化合物等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３）。
【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００８】
【文献】Ｒ．Ｒａｍｅｓｈ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，２０１５，８０，７７８５－７７８９．
【文献】Ｊ．Ｇ．Ｍｉｌｌａｒ ｅｔ ａｌ．，Ｓｙｎｌｅｔｔ，１５（２０１０）２３１９－２３２１．
【文献】Ｗ．Ｓ．Ｊｏｈｎｓｏｎ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，９２（１９７０），９２，７４１－７４３．
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
しかしながら、非特許文献２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。
【００１０】
また、非特許文献３に記載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－シクロペンテン－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２及び、本願明細書に記載の比較例１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。
【００１１】
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、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】

【００１２】

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＝３，４，４－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を製造することができることを見出した。

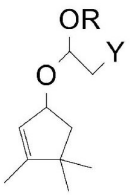
【００１３】

また、本発明者らはまた、上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物のアルコキシカルボニルメチル基（－ＣＨ$_2$Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ）を２－アセトキシエチル基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＡｃ）へと多段階変換することにより、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（３）を効率よく且つ工業的に製造することができることをさらに見出し、本発明を成すに至った。

【００１４】

本発明の一つの態様としては、下記一般式（１）：

【化１】

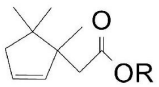


（１）

（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、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＝３，４，４－トリメチル－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】



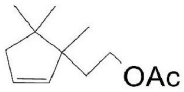
（２）

（式中、Ｒは上記で定義した通りである。）

で表される（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を得る工程と、

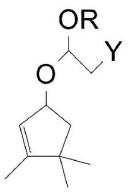
該（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）のアルコキシカルボニルメチル基（－ＣＨ$_2$Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ）を２－アセトキシエチル基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＡｃ）へと多段階変換することにより、下記式（３）：

【化３】



（３）

（式中、Ａｃはアセチル基を表す。）
で表される２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートを得る工程と
を少なくとも含む、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（３）の製造方法を提供する。
【発明の効果】
【００１５】
本発明によれば、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、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物を製造することができる。また、該得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物のアルコキシカルボニルメチル基（－ＣＨ$_2$Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ）を２－アセトキシエチル基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＡｃ）へと多段階変換することにより、２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートを工業的且つ経済的に製造することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
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。
【００１７】
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＝３，４，４－トリメチル－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４】



（１）

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し、Ｙはハロゲン原子を表す。
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。
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。
【００１８】
上記ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）としては、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＝３，４，４－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＝アセタール及び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＝アセタール等のクロロアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝３，４，４－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＝アセタール及び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＝アセタール等のブロモアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝３，４，４－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＝アセタール及び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＝アセタール等のヨードアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝３，４，４－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＝アセタール及び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＝アセタール等のクロロアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝３，４，４－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＝アセタール及び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＝アセタール等のブロモアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物；並びに、

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＝アセタール及び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＝アセタール等のヨードアセトアルデヒド＝分岐鎖状アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物。

特に、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）としては、反応性の観点からブロモアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物及びヨードアセトアルデヒド＝直鎖状アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物が好ましい。

【００１９】

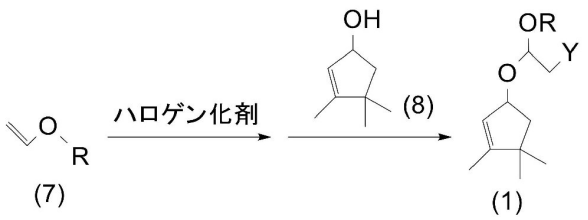
更に、該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）としては、エナンチオマー、ジアステレオマー並びにこれら立体異性体の同量及び非同量の混合物が挙げられる。

【００２０】

次に、上記ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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（７）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、該得られたハロゲン化物と、下記の式（８）で表される３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オールとを置換反応に付すことによって得られる。

【化５】



【００２１】

以下に、該ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－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。

【００２２】
出発原料である上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（７）について、以下に説明する。
上記一般式（７）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（７）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（７）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。
【００２３】
上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（７）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（７）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（７）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。
【００２４】
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（７）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（７）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（７）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。
【００２５】
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（７）及び／又は

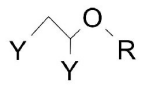
上記ハロゲン化剤の反応性及び／又は不純物の生成を考慮して任意に選択できる。例えば、－６０℃～１５０℃が好ましく、反応性及び／又は不純物の生成の観点から－２０℃～５０℃がより好ましい。

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（７）及び／又は上記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（７）及び／又は上記ハロゲン化剤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時間がよりさらに好ましい。

【００２６】

上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（７）を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（９）で表されるアルキル＝１，２－ジハロエチル＝エーテルであると考えられる。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／又は生成することなしに、反応液のまま次工程に使用してもよい。

【化６】



（９）

上記一般式（９）において、Ｒは上記一般式（７）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。

【００２７】

次に、３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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。

【００２８】

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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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＝３，４，４－トリメチル－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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）の使用量としては、上記アルキル＝ビニル＝エーテル化合物（７）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。

【００２９】

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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）及び／又は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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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、該３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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。

【００３０】

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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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、該３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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。

【００３１】

該置換反応の反応温度は、上記３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）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時間がよりさらに好ましい。

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＝３，４，４－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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。

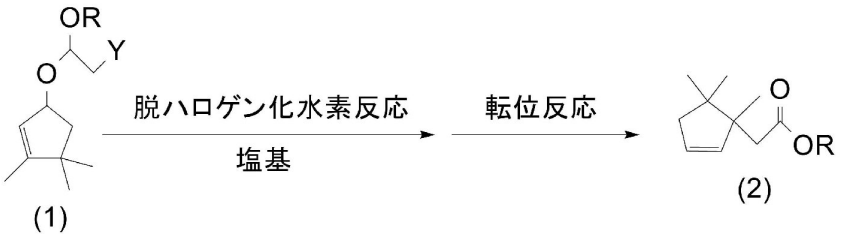
【００３２】

Ｂ．次に、下記の一般式（２）で表される（１，５，５－トリメチル－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。

【００３３】

（１，５，５－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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（ＨＹ）反応させ、続いて転位反応に付すことにより得られる（例えば、下記の実施例１－１～実施例１－６を参照）。

【化７】



【００３４】

出発物質であるハロアセトアルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－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。

【００３５】

次に、上記転位反応により得られる上記（１，５，５－トリメチル－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は、上記一般式（１）で定義した通りである。

【００３６】

該（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）としては、（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－プロピル及び（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸ｎ－ブチル等の（１，５，５－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）酢酸イソプロピル及び（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸イソブチル等の（１，５，５－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。

【００３７】

更に、上記一般式（２）におけるＲが不斉炭素原子を有さない場合、該（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）としては、（Ｒ）－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物、（Ｓ）－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物並びにこれらのラセミ体及びスカレミック混合物が挙げられる。一方、上記一般式（２）におけるＲが１つ以上の不斉炭素原子を有する場合、該（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）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が挙げられる。

【００３８】

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く、ナトリウム＝ｔ－ブトキシド、リチウム＝ｔ－ブトキシド及びカリウム＝ｔ－ブトキシドがより好ましい。

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＝３，４，４－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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。

【００３９】

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、ジエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル及びジエチレングリコール＝ジエチル＝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く、さらにＮ，Ｎ-ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ-ジメチルアセトアミド、ジエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル及びジエチレングリコール＝ジエチル＝エーテルがより好ましい。

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＝３，４，４－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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。

【００４０】

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＝３，４，４－トリメチル－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

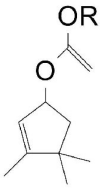
及び／又は不純物の生成の観点から－２０℃～８０℃がより好ましい。

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＝３，４，４－トリメチル－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＝３，４，４－トリメチル－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。

【００４１】

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（４）で表されるアルキル＝３，４，４－トリメチル－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８】



（４）

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。

【００４２】

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。

【００４３】

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（１，５，５－トリメチル－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（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）は、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９】



【００４４】

該転位反応は、溶媒中又は溶媒を使用せずに行うことができ、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種類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。

【００４５】

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＝３，４，４－トリメチル－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、０超ｇ～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。

【００４６】

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℃がより好ましく、８０℃～１２０℃がさらに好ましい。

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。

【００４７】

該転位反応により得られる（１，５，５－トリメチル－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（１，５，５－トリメチル－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。

【００４８】

Ｃ．下記の式（３）で表される２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテートの製造方法について以下に説明する。

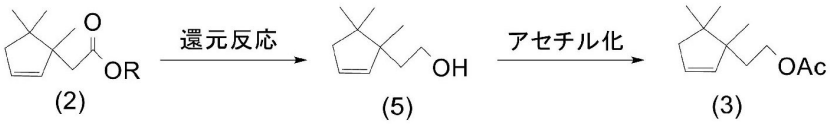
２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテート（３）は、下記の反応式に示される通り、上記Ｂ．で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）のアルコキシカルボニルメチル基（－CH_2Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ）を２－アセトキシエチル基（－CH_2CH_2ＯＡｃ）へと多段階変換することにより得られる（例えば、下記の実施例２－１～実施例２－５を参照）。

【化１０】



(2) (3)

【００４９】
出発物質である（１，５，５－トリメチル－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。上記一般式（２）におけるＲは上記一般式（１）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。
【００５０】
次に、目的物質である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（３）について、以下に説明する。
上記式（３）におけるＡｃは、アセチル基を表す。
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（３）としては、（Ｒ）－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、（Ｓ）－２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アセテート並びにこれらのラセミ体及びスカレミック混合物が挙げられる。
【００５１】
上記（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）のアルコキシカルボニルメチル基（－ＣＨ$_2$Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ）を２－アセトキシエチル基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＡｃ）へと多段階変換することにより、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（３）を得る方法は、公知の官能基の変換方法の少なくとも２つを組み合わせて行うことができる。
【００５２】
一つの多段階変換方法として、例えば、下記の反応式に示される通り、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）を、還元剤を用いて還元反応に付して、２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）を得、次に、該２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）をアセチル化反応に付して、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（３）を得る方法（以下、製造方法１という）が挙げられる（例えば、下記の実施例２－１及び実施例２－５を参照）。
【化１１】



(2) (5) (3)

【００５３】
別の多段階変換方法として、例えば、下記に示す反応式の通り、（１，５，５－トリメチル－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、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）を得、そして、上記の製造方法１に従う還元方法と同様に、該（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）を、還元剤を用いて還元反応に付して、２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）を得、次に、該得られた２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）をアセチル化反応に付して、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（３）を得る方法（以下、製造方法２という）が挙げられる（例えば、下記の実施例２－２、実施例２－３、実施例２－４及び実施例２－５を参照）。

【化１２】



【００５４】

（ａ）上記製造方法１について、以下に説明する。

（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の還元反応は、還元剤を用いて行うができ、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。

【００５５】

該還元反応に使用される還元剤は、特に限定されず、公知の還元剤を用いることができる。

該還元剤としては、例えば、水素；ボラン、アルキルボラン、ジアルキルボラン及びビス（１，２－ジメチルプロピル）ボラン等のホウ素化合物；ジアルキルシラン、トリアルキルシラン、水素化アルミニウム、水素化アルキルアルミニウム、水素化ジアルキルアルミニウム、水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム及び水素化カルシウム等の金属水素化物類；並びに、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウム、水素化トリメトキシホウ素ナトリウム、水素化トリエチルホウ素リチウム、水素化アルミニウムナトリウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化トリメトキシアルミニウムリチウム、水素化ジエトキシアルミニウムリチウム、水素化トリｔ－ブトキシアルミニウムリチウム及び水素化ビス（２－メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム等の金属水素錯化合物類が挙げられ、反応性及び／又は収率の観点から、金属水素錯化合物類が好ましい。

還元反応における還元剤の使用量は、還元剤の反応性及び／又は構造及び／又は反応機構に従って任意に設定することができるが、例えば、（１，５，５－トリメチル－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、反応性及び／又は経済性の観点から０．２モル～１０．０モルが好ましく、０．２５モル～５．０モルがより好ましい。

【００５６】

還元反応に使用される溶媒としては、該還元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；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の炭化水素系溶媒；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、シクロペンチル＝メチル＝エーテル、ジエチレングリコール＝ジエチル＝エーテル、ジエチレングリコール＝ジメチル＝エーテル、テトラヒドロフラン及び１，４－ジオキサン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン及びクロロホルム等のハロゲン系溶媒；メタノール、エタノール、１－プロパノール及び２－プロパノール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル等のニトリル系溶媒；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、反応性の観点から炭化水素系溶媒及びエーテル系溶媒が好ましい。

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、（１，５，５－トリメチル－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、（１，５，５－トリメチル－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、（１，５，５－トリメチル－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～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。

【００５７】
該還元反応の反応温度は、該還元反応に悪影響を与えない温度範囲にて行うことができるが、収率及び／又は副生物生成の観点から、－５０℃～２００℃が好ましく、－２５℃～１００℃がより好ましい。
該還元反応の反応時間は、上記（１，５，５－トリメチル－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、該（１，５，５－トリメチル－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～６時間がよりさらに好ましい。
【００５８】
該還元反応において得られる２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）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－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）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。
該還元反応において得られる２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）としては、（Ｒ）－２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール、（Ｓ）－２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール並びにこれらのラセミ体及びスカレミック混合物が挙げられる。
【００５９】
該還元反応より得られた２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）のアセチル化方法は、特に限定されず、公知のアセチル化方法が適用できる。例えば、該アセチル化方法として、（ｉ）アルコール化合物とアセチル化剤とのアセチル化反応、（ｉｉ）アルコール化合物と酢酸との脱水反応、（ｉｉｉ）アルコール化合物と酢酸エステルとのエステル交換反応、（ｉｖ）アルコール化合物をアルキル化剤へ変換し、その後に酢酸又は酢酸金属塩によりアセトキシ化する反応等が挙げられる。上記アルコール化合物として、２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）を用いることにより、本発明の目的化合物である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（３）を製造することができる。
【００６０】
（ｉ）アルコール化合物とアセチル化剤とのアセチル化反応
アルコール化合物とアセチル化剤とのアセチル化反応は、一般的に塩基又は触媒の存在下で、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。
上記アセチル化剤としては、酢酸クロリド、酢酸ブロミド及び無水酢酸等が挙げられる。
該アセチル化剤の使用量は、アルコール化合物１モルに対して、１．０モル～３０．０モルが好ましく、経済性の観点から１．０モル～５．０モルがより好ましい。
【００６１】
上記アセチル化剤として例えば酢酸クロリド、酢酸ブロミド又は無水酢酸が用いられる場合に、上記アセチル化が塩基の存在下で行われる。
該アセチル化反応における塩基としては、トリエチルアミン、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；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；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、アルコール化合物及び／又はアセチル化剤の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。

該塩基の使用量は、アルコール化合物１モルに対して、１．０モル～５０．０モルが好ましく、経済性の観点から１．０～１０．０モルがより好ましい。

【００６２】

上記アセチル化剤として例えば無水酢酸が用いられる場合に、上記アセチル化が触媒の存在下で行われる。

該触媒としては、塩化水素酸、臭化水素酸、硝酸及び硫酸等の無機酸類；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スルホン酸類；三塩化アルミニウム、アルミニウム＝イソプロポキシド、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、二塩化ジブチルスズ、四塩化チタン及びチタン（ＩＶ）＝イソプロポキシド等のルイス酸類；並びに、酢酸ナトリウム及び酢酸カリウム等の酢酸金属塩類が挙げられる。

該触媒は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、アルコール化合物及び／又はアセチル化剤の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。

該触媒の使用量は、アルコール化合物１モルに対して、０．００１モル～１．０モルが好ましく、経済性の観点から０．００５～０．２モルが特に好ましい。

【００６３】

該アセチル化反応において、任意的に溶媒を使用してもよい。

該溶媒としては、アルコール化合物、アセチル化剤、塩基及び／又は触媒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、塩化メチレン及びクロロホルム等のハロゲン系溶媒類；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等が挙げられる。

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、アルコール化合物、アセチル化剤、塩基及び／又は触媒の種類及び／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、アルコール化合物１モルに対して、０ｇ超～１００００ｇが好ましく、経済性の観点から０ｇ超～５０００ｇがより好ましい。

なお、アルコール化合物、アセチル化剤、塩基及び／又は触媒の種類によっては溶媒を使用せずにアセチル化反応をすることができる。

【００６４】

該アセチル化反応における反応温度は、反応性及び収率の観点から、－７８℃～１２０℃が好ましく、－３０℃～８０℃がより好ましい。

該アセチル化反応における反応時間は、アルコール化合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、アルコール化合物、アセチル化剤、塩基及び／又は触媒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～１８時間がよりさらに好ましい。

【００６５】

（ｉｉ）アルコール化合物と酢酸との脱水反応

アルコール化合物と酢酸との脱水反応は、一般的に触媒の存在下で、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。

【００６６】

該脱水反応における上記触媒としては、酸又はルイス酸が挙げられる。

該触媒としての酸としては、例えば、塩化水素酸、臭化水素酸、硝酸及び硫酸等の無機酸類；並びに、トリクロロ酢酸、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が挙げられる。該触媒としてのルイス酸と

しては、三塩化アルミニウム、ジクロロアルミニウム＝エトキシド、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、亜鉛ジイソプロポキシド、亜鉛ジエトキシド、亜鉛ジメトキシド、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、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が挙げられる。

該触媒は、１種類又は必要に応じて、２種類以上を使用してもよく、アルコール化合物の反応性を考慮して任意に選択できる。

脱水反応における触媒の使用量は、アルコール化合物１モルに対して０．００１～１．０モルが好ましく、経済性及び反応性の観点から０．０５～０．１モルがより好ましい。

該脱水反応は、反応により副生する水を除去しながら行うことができる。該脱水反応としては、例えば、常圧若しくは減圧下、使用する反応溶媒と水を共沸し留去する方法；反応系内へ無水硫酸マグネシウム、モレキュラーシーブ又はジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水剤を添加する方法等が挙げられる。

【００６７】

該脱水反応に使用される溶媒としては、使用するアルコール化合物及び／又は触媒に悪影響を与えない溶媒であれば、任意に選択することができ、例えば、塩化メチレン及びクロロホルム等のハロゲン系溶媒類；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；並びに、酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル系溶媒類が挙げられる。

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、アルコール化合物及び／又は触媒の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。

該脱水反応における溶媒の使用量は、アルコール化合物１モルに対して、０ｇ超～１０００ｇが好ましく、経済性の観点から０ｇ超～３０００ｇがより好ましい。

なお、アルコール化合物及び／又は触媒の種類によっては溶媒を使用せずに脱水反応をすることができる。

【００６８】

該脱水反応における反応温度は、使用するアルコール化合物及び／又は触媒の種類により適宜選択でき、－３０℃～２００℃が好ましく、反応性及び／又は収率の観点から２５℃～１００℃がより好ましい。また、該脱水反応により副生する水を溶媒と共沸し留去する場合、該脱水反応は、常圧又は減圧下における溶媒と水との共沸点以上の反応温度で実施することが好ましい。

該脱水反応における反応時間は、アルコール化合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、該アルコール化合物及び／又は触媒の種類及び／又は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。

【００６９】

（ｉｉｉ）アルコール化合物と酢酸エステルとのエステル交換反応

アルコール化合物と酢酸エステルのエステル交換反応は一般に、触媒の存在下で行い、そして、該エステル交換反応中に酢酸エステルより副生するアルコールを常圧又は減圧下で除去し反応を促進することができ、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。

該エステル交換反応における酢酸エステルとしては、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及び酢酸フェニル等の酢酸エステルを使用することができる。これら酢酸エステルのうち経済性、反応性及び酢酸エステルより副生するアルコール除去の容易さの観点から酢酸メチル及び酢酸エチルが好ましい。

エステル交換反応における酢酸エステルの使用量としては、アルコール化合物１モルに対して１．０モル～３０．０モルが好ましく、１．０モル～５．０モルがより好ましい。

【００７０】
該エステル交換反応における触媒としては、塩酸、硫酸、トリフロロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸及びアンバーリスト１５等の酸類；ナトリウム＝メトキシド、ナトリウム＝エトキシド及びカリウム＝ｔ－ブトキシド等のアルコール類のアルカリ金属塩類；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸スズ、酢酸亜鉛及び酢酸アルミニウム等のカルボン酸金属塩類；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、亜鉛ジイソプロポキシド、亜鉛ジエトキシド、亜鉛ジメトキシド、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、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が挙げられる。
該エステル交換反応における触媒の使用量としては、収率及び経済性の観点からアルコール化合物１モルに対して０．００１～１．０モルが好ましく、０．００５～０．１モルがより好ましい。
【００７１】
該エステル交換反応における溶媒としては、該触媒に悪影響を与えない溶媒を適宜選択することができる。該溶媒として例えば、塩化メチレン及びクロロホルム等のハロゲン系溶媒類；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；並びに、酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル系溶媒類が挙げられる。
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、アルコール化合物、酢酸エステル及び／又は触媒の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。
該溶媒の使用量としては、アルコール化合物１モルに対して、０ｇ超～２０００ｇが好ましく、経済性の観点から０ｇ超～５００ｇが特に好ましい。
なお、アルコール化合物、酢酸エステル及び／又は触媒の種類によっては溶媒を使用せずにエステル交換反応をすることができる。
【００７２】
該エステル交換反応における反応温度は、アルコール化合物、酢酸エステル及び／又は触媒の種類により適宜選択することができる。該反応温度は一般的には、０℃～２００℃が好ましく、５０℃～１５０℃がより好ましい。該エステル交換反応中に酢酸エステルより副生するアルコールを除去しながら該反応を促進する場合、該エステル交換反応は、常圧又は減圧下において除去するアルコールの沸点以上の反応温度で実施することが好ましい。
該エステル交換反応における反応時間は、アルコール化合物及び／又は酢酸エステル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、該アルコール化合物及び／又は酢酸エステル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。
【００７３】
（ｉｖ）アルコール化合物をアルキル化剤へ変換し、その後に酢酸又は酢酸金属塩によりアセトキシ化する反応
アルコール化合物をアルキル化剤へ変換し、その後に酢酸又は酢酸金属塩によりアセトキシ化する反応は、必要に応じて加熱下又は冷却下で行うことができる。該酢酸金属塩としては、酢酸ナトリウム及び酢酸カリウム等が挙げられる。
一般的に、アルコール化合物を、該アルコール化合物に対応するアルキル化剤、例えば塩化物、臭化物及びヨウ化物等のハロゲン化物；メタンスルホン酸エステル、ベンゼンスルホン酸エステル及びｐ－トルエンスルホン酸エステル等のスルホン酸エステルへ変換し

、その後に、アセトキシ化を行うことができる。該アセトキシ化を酢酸により行う場合には、塩基の存在下でアセトキシ化を行うことができ、また、該アセトキシ化を該酢酸金属塩により行う場合には、塩基を用いずにアセトキシ化を行うことができる。

【００７４】

該アセトキシ化反応における塩基としては、トリエチルアミン、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；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；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；並びに、水素化ナトリウム及び水素化カリウム等の金属水素化物等が挙げられる。

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、アルキル化剤の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。

該塩基の使用量としては、アルキル化剤１モルに対して、１．０モル～５０．０モルが好ましく、経済性の観点から１．０～１０．０モルがより好ましい。

【００７５】

該アセトキシ化反応における溶媒としては、該アセトキシ化反応に悪影響を与えない溶媒を適宜選択することができる。該溶媒として例えば、塩化メチレン及びクロロホルム等のハロゲン系溶媒類；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る。

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、アルキル化剤及び／又は酢酸若しくは酢酸金属塩の種類及び／又は反応性を考慮して任意に選択できる。

該アセトキシ化反応における溶媒の使用量としては、アルキル化剤１モルに対して、０ｇ超～５０００ｇが好ましく、経済性の観点から０ｇ超～１０００ｇがより好ましい。

【００７６】

該アセトキシ化反応における反応温度は－３０℃～２５０℃が好ましく、反応性及び収率の観点から２５℃～１８０℃がより好ましい。

該アセトキシ化反応の反応時間は、アルキル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、該アルキル化剤及び／又は酢酸若しくは酢酸金属塩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。

【００７７】

上記の（ｉ）～（ｉｖ）において述べた、２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）のアセチル化反応により得られる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（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－（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（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用いてもよい。

【００７８】

（ｂ）次に、上記製造方法２について、以下に説明する。

（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）から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（３）への加水分解反応は、公知の方法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。

【００７９】
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実施されることができる。
【００８０】
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－ブトキシド等の金属アルコキシド類が挙げられる。
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、（１，５，５－トリメチル－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。
【００８１】
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種類以上を使用してもよく、（１，５，５－トリメチル－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。
【００８２】
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及び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、（１，５，５－トリメチル－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。
【００８３】
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（１，５，５－トリメチル－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、（１，５，５－トリメチル－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／又は不純物の副生の観点から０．５モル～１０．０モルがより好ましい。
【００８４】
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、エタノール及びイソプロピル＝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－イミダゾリジノン及びジメチル＝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（１，５，５－トリメチル－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（１，５，５－トリメチル－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、（１，５，５－トリメチル－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５００ｇ～８０００ｇがより好ましい。

【００８５】

該加水分解反応の反応温度は、上記（１，５，５－トリメチル－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。該反応温度は例えば、－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（１，５，５－トリメチル－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（１，５，５－トリメチル－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。

【００８６】

また、該加水分解反応により得られる（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）は、塩基性の条件下で、カルボン酸塩として水層へ溶解、抽出し、そして、有機層を分液し、その後、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。

【００８７】

該加水分解反応より得られる（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）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（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）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。

【００８８】

該（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）としては、（Ｒ）－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸、（Ｓ）－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸、並びにこれらのラセミ体及びスカレミック混合物が挙げられる。

【００８９】

該（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）を還元剤により還元反応し、２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）を得る方法は、上述の製造方法１における（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）の２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）への還元反応と同様の方法を用いて行うことができる。

【００９０】

また、該還元反応より得られた２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）をアセチル化反応して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（３）を得る方法は、上述の製造方法１におけるアセチル化反応で説明した通りである。

【００９１】

以上のようにして、ハロアセトアルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－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、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）を得、次に、該得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）を用いて、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）のアルコキシカルボニルメチル基（－ＣＨ$_2$Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ）を２－アセトキシエチル基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＡｃ）へと多段階変換することにより、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（３）を工業的且つ経済的に製造することができる。

【実施例】

【００９２】

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」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－５，０．２５ｍｍ×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℃。

【００９３】

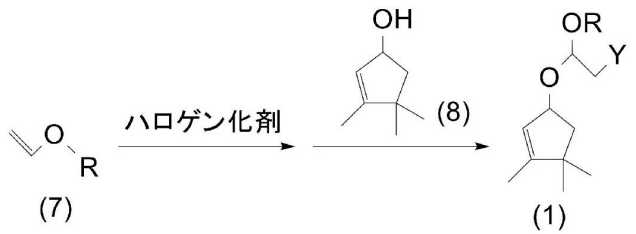
以下において、ＥｔはエチＬ基、^{i}ＰｒはイソプロピＬ基、及び^{n}Ｂｕはｎ－ブチＬ基を表す。

【００９４】

合成例

以下の合成例１－１～合成例１－４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＝３，４，４－トリメチル－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１３】

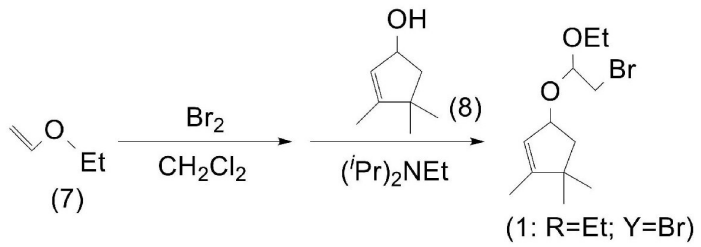


【００９５】

合成例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；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

【化１４】



【００９６】

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（７：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分間攪拌した。攪拌終了後、ジイソプロピルエチルアミン（$(^{i}Pr)_2NEt$）（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（８）（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時間攪拌した。

【００９７】

攪拌後、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；Ｙ＝Ｂｒ）（３６．８４ｇ：０．１３３モル，収率８８．６％，純度９１．８％）が得られた。

【００９８】

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；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，

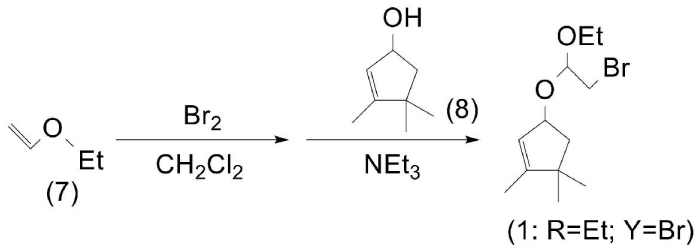
８９２，１０３２，１０５５，１１１５，１１９０，１２２３，１３３８，１３６１，１３７６，１４３７，１４６５，１６５３，２８６６，２９２９，２９５６，３０４６．

【００９９】

合成例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；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

【化１５】



【０１００】

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、合成例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；Ｙ＝Ｂｒ）（３０．６０ｇ：０．１１０モル，収率７３．３％，純度８９．２％）が得られた。

【０１０１】

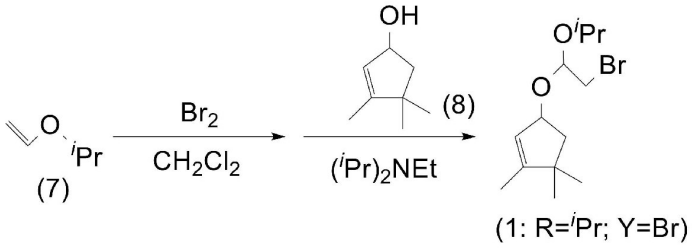
上記で得られたブロモアセトアルデヒド＝エチル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール（１：Ｒ＝Ｅｔ；Ｙ＝Ｂｒ）の各種スペクトルデータは、合成例１－１で得られた各種スペクトルデータと同じであった。

【０１０２】

合成例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；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

【化１６】



【０１０３】

エチル＝ビニル＝エーテル（７：Ｒ＝Ｅｔ）の代わりにイソプロピル＝ビニル＝エーテル（７：Ｒ＝^{i}Ｐｒ）（１５．５０ｇ：０．１８０モル）を用いた以外は、合成例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；Ｙ＝Ｂｒ）（４１．１９ｇ：０．１４１モル，収率９４．３％，純度８７．８％）が得られた。

【０１０４】

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；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．

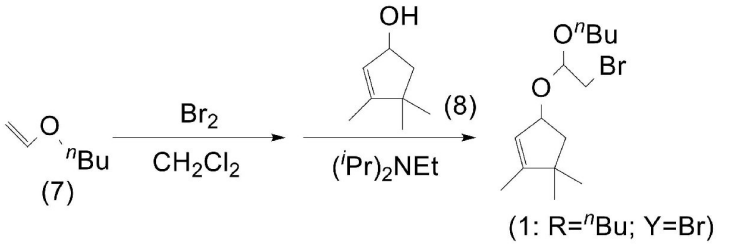
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６８１，８２９，１０２６，１１２４，１１７１，１２０２，１３３７，１３８０，１４２１，１４３７，１４６６，２８６７，２９２９，２９６９，３０４５．

【０１０５】

合成例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；Ｙ＝Ｂｒ）の製造

【化１７】



【０１０６】

エチル＝ビニル＝エーテル（７：Ｒ＝Ｅｔ）の代わりにｎ－ブチル＝ビニル＝エーテル（７：Ｒ＝^{n}Ｂｕ）（１８．０３ｇ：０．１８０モル）を用いた以外は、合成例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；Ｙ＝Ｂｒ）（３４．６２ｇ：０．１１３モル，収率７５．６％，純度８４．０％）が得られた。

【０１０７】

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；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　１１．９７，１２．０２，１３．６９，１８．７８，２６．９５，２７．５６，３１．２９，３１．３１，３３．２５，３３．２９，４４．５１，４４．５９，４６．８７，４７．５５，６５．０３，６５．４５，７９．１１，７９．２１，９９．９４，１００．２３，１２３．８２，１

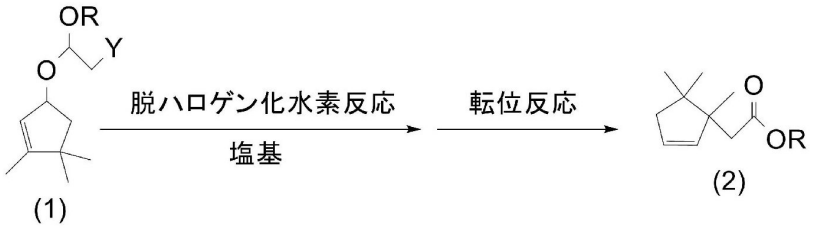
２４．２２，１５２．２０，１５２．３１ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１８１，１７９，１５１，１２５，１０９，９３，９１，７７，５７，４１．
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）６８４，８２９，１０３６，１１１４，１１８７，１２２４，１３３８，１３６０，１３７７，１４３５，１４６５，１６５３，２８６９，２９３３，２９５７，３０４７．

【０１０８】

実施例１

以下の実施例１－１～実施例１－６は、下記に示す反応式の通り、ハロアセトルデヒド＝アルキル＝３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテニル＝アセタール化合物（１）から（１，５，５－トリメチル－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１８】

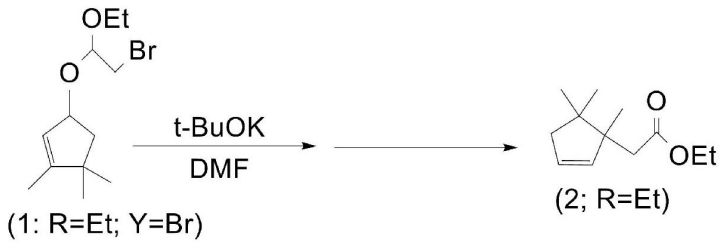


【０１０９】

実施例１－１

（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）の製造

【化１９】



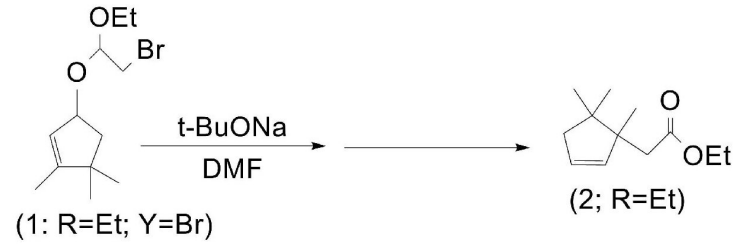
【０１１０】

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、合成例１－１に従って得られたブロモアセトルデヒド＝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；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。該混合液に、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。

【０１１１】

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、抽出し、有機層と水層とに分液し、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）（９．７６ｇ：０．０５０モル，収率４９．７％，純度８２．２

％）が得られた。
【０１１２】
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）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．
【０１１３】
実施例１－２
（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）の製造
実施例１－１の反応液を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、９時間攪拌した以外は、実施例１－１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）（９．３８ｇ：０．０４８モル，収率４７．８％，純度８０．０％）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）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ）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。
【０１１５】
実施例１－３
（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）の製造
【化２０】



【０１１６】
実施例１－１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１－１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）（８．６２ｇ：０．０４４モル，収率４３．９％，純度８３．７％）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）酢酸エチル（２：

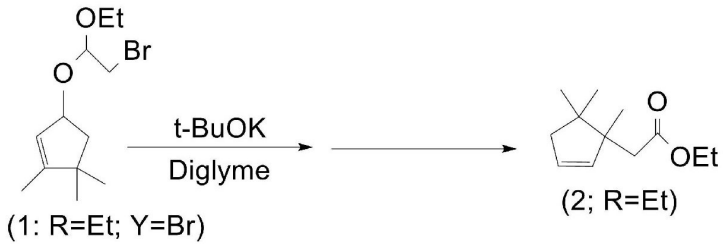
Ｒ＝Ｅｔ）の各種スペクトルデータは、実施例１－１で得られた各種スペクトルデータと同じであった

【０１１８】

実施例１－４

（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）の製造

【化２１】



【０１１９】

実施例１－１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１－１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）（９．５０ｇ：０．０４８モル，収率４８．４％，純度８４．０％）が得られた。

【０１２０】

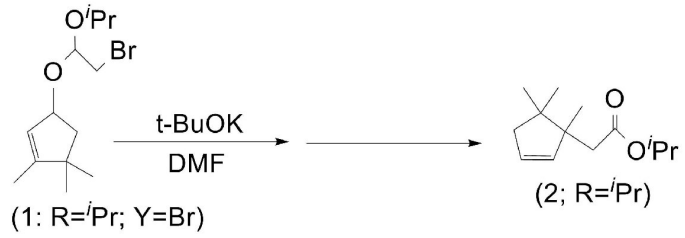
上記で得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ）の各種スペクトルデータは、実施例１－１で得られた各種スペクトルデータと同じであった

【０１２１】

実施例１－５

（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）の製造

【化２２】



【０１２２】

実施例１－１で用いた反応基質としてのブロモアセトルデヒド＝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；Ｙ＝Ｂｒ）の代わりに、合成例１－３に従って得られたブロモアセトルデヒド＝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；Ｙ＝Ｂｒ）（２９．１２ｇ：０．１００モル，純度９５．０％）を用い、且つ得られた粗生成物を、実施例１－１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１－１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）（６．３７ｇ：０．０３０モル，収率３０．３％，純度８４．５％）が得られた。

【０１２３】

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）の各種スペクトルデータを以下に示す。

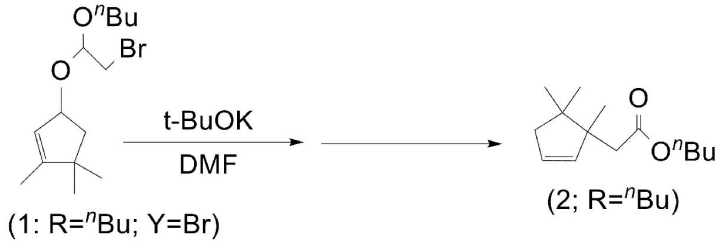
（核磁気共鳴スペクトル）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ　０．９３（３Ｈ，ｓ），０．９７（６Ｈ，ｓ），１．２４（６Ｈ，ｄ，６．０Ｈｚ），２．０９（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝１６．０，１．８Ｈｚ），２．１５－２．１９（２Ｈ，ｍ），２．２９（１Ｈ，ｄ，１３．２Ｈｚ），５．０１（１Ｈ，ｓｅｐ，Ｊ＝６．６Ｈｚ），　５．６３（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝５．７，２．４Ｈｚ），５．７９（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝６．０，１．８Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ　１９．９８，２２．０３，２２．０５，２４．０５，２４．７２，４１．２２，４４．２２，４６．７９，５０．０３，６７．４３，１２７．８６，１３９．００，１７２．８０ｐｐｍ．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

【０１２４】

実施例１－６

（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）の製造

【化２３】



【０１２５】

実施例１－１で用いた反応基質としてのブロモアセトルデヒド＝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；Ｙ＝Ｂｒ）の代わりに、合成例１－４に従って得られたブロモアセトルデヒド＝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；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１－１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１－１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）（４．９８ｇ：０．０２２モル，収率２２．２％，純度６４．５％）が得られた。

【０１２６】

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）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．

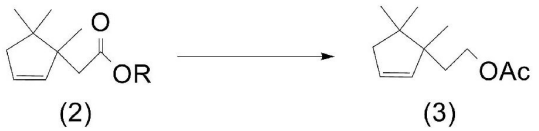
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）７１６，９６５，１０２３，１０７２，１１３１，１１８６，１２１２，１２７７，１２９３，１３４１，１３６５，１３７３，１４６８，１７３４，２８７３，２９３４，２９６０，３０５３．

【０１２７】

実施例２

以下の実施例２－１～実施例２－５は、下記に示す反応式の通り、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エステル化合物（２）から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（３）の製造を記載する。

【化２４】



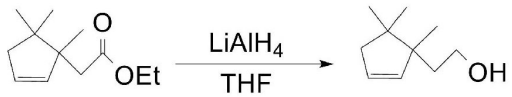
(2) (3)

【０１２８】

実施例２－１

２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）の製造（上述の製造方法１に従う）

【化２５】



(2: R=Et) (5)

【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、そして該反応器に水素化アルミニウムリチウム（ＬｉＡＬＨ$_4$）（８．３５ｇ：０．２２０モル）及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（２３０．０ｇ）を添加し、２０～２５℃にて２時間撹拌して、水素化アルミニウムリチウムを分散させた。分散液の温度が０℃～５℃になるように調温し、そして該反応器に、実施例１－１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）（３９．２６ｇ：０．２００モル）のテトラヒドロフラン(６０．０ｇ)溶液を、液温１０℃～１５℃にて０．５時間掛けて滴下した。滴下終了後、液温１０℃～１５℃にて１時間、引き続き液温２５℃～３０℃にて２時間撹拌した。反応液を５℃以下に冷却し、その後、該反応器に水（９．５ｇ）、１０重量％水酸化ナトリウム水溶液（３８．０ｇ）、そしてテトラヒドロフラン(３０．０ｇ)を液温０℃～１５℃にて順次滴下した。滴下終了後、液温２５℃～３５℃にて１時間撹拌した。撹拌後、反応液を濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去することにより、２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）（２８．１４ｇ：０．１８２モル，収率９１．２％，純度８６．７％）が得られた。該得られた２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）は、精製せずにそのまま次の工程に使用できる純度を有していた。

【０１３０】

上記で得られた２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）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　０．８７（３Ｈ，ｓ），０．９２（３Ｈ，ｓ），０．９４（３Ｈ，ｓ），１．４９－１．６８（３Ｈ，ｍ），２．１１（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝２．３Ｈｚ），２．１２（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１．９Ｈｚ），３．６５－３．７７（２Ｈ，ｍ），５．５５（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝５．８，１．９Ｈｚ）

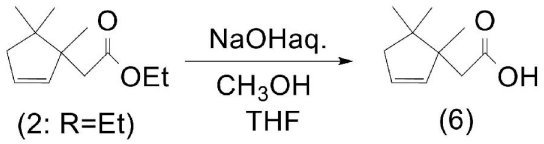
，５．６１（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝５．８，２．３Ｈｚ））ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：δ　１９．４３，２３．９１，２４．７２，３９．２０，４４．００，４６．７８，４９．４５，６０．６８，１２８．１７，１３９．０９ｐｐｍ．
（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１５４（Ｍ$^+$），１３９，１２１，１０９，９５，９３，８１，７９，６７，５５，４１，３１．
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（ｃｍ$^{-1}$）７１６，７４０，７５９，１０２１，１０５０，１０８０，１１２９，１３６４，１４５１，２８４３，２９６０，３０５０，３３２６．

【０１３１】

実施例２－２

（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）の製造（上述の製造方法２に従う）

【化２６】

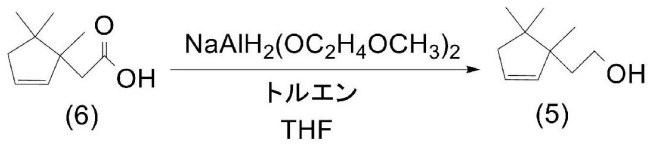


攪拌機、コンデンサー及び温度計を取り付けた反応器内を、窒素により置換し、そして該反応器に、実施例１－１に従って得られた（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸エチル（２：Ｒ＝Ｅｔ）（１９．６３ｇ：０．１００モル，純度８２．２％，純度８２．２％）、メタノール（７０．０ｇ）及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（１５０．０ｇ）を添加し、液温が５０℃になるように加熱した。該反応器に、５重量％水酸化ナトリウム水溶液（ＮａＯＨａｑ．）（３８０．０ｇ：０．４７５モル）を液温５０℃～５５℃にて２時間掛けて滴下した。滴下終了後、液温５５～６０℃にて１０時間攪拌した。攪拌後、液温が２５℃～３０℃になるように冷却し、ｎ－ヘキサン（１００．０ｇ）を添加して抽出し、有機層と水層とに分液した。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、その後、ｎ－ヘキサン（１５０．０ｇ）を添加して抽出し、有機相と水層とに分液した。得られた有機層を、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（６）（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（６）は、精製せずにそのまま次の工程に使用できる純度を有していた。

【０１３２】

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（６）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$^{-1}$）６６１，７１６，７４１，９５４，１１３７，１１９９，１２３５，１２９５，１３７４，１３８６，１４０９，１

４４９，１７０６，２８４４，２９６６，３０５３．
【０１３３】
実施例２－３
（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）の製造（上述の製造方法２に従う）
実施例１－１と同じ操作をして（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）の粗生成物（９．８１ｇ：０．０５０モル，純度４１．８％）を得た。引き続き、該得られた粗生成物についてそのまま実施例２－２と同様の操作をした。その結果、（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）酢酸（６）（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（６）は、精製せずにそのまま次の工程に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（６）の各種スペクトルデータは、実施例２－２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２－３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）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（６）の純度の向上が可能となる。
【０１３５】
実施例２－４
２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）の製造（上述の製造方法２に従う）
【化２７】



(6) (5)

【０１３６】
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２－３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（６）（３３．６４ｇ：０．２００モル，純度：９６．１％）及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（３００．０ｇ）を添加し、液温が－５℃～０℃になるように冷却した。該反応器に、７０重量％水素化ビス（２－メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム（ＮａＡｌＨ$_2$（ＯＣ$_2$Ｈ$_4$ＯＣＨ$_3$）$_2$）のトルエン溶液（１１５．５３ｇ：０．４００モル）を、反応液内温０℃～５℃にて２時間掛けて滴下した。滴下終了後、液温２０℃～２５℃にて１時間、引き続き液温５５℃～６０℃にて６時間撹拌した。反応液を５℃以下に冷却し、その後、該反応器に１０重量％水酸化ナトリウム水溶液（３２０．０ｇ）を液温５℃～１５℃にて滴下した。滴下終了後、液温３５℃～４０℃にて１時間撹拌した。撹拌終了後、有機層と水層とに分液し、得られた有機層を、１０重量％塩化ナトリウム水溶液（２００．０ｇ）にて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、２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）（２８．６３ｇ：０．１８６モル，収率９２．８％，純度８７．８％）が得られた。該得られた２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）は、精製せずにそのまま次の工程に使用できる純度を有していた。
【０１３７】
上記で得られた２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）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

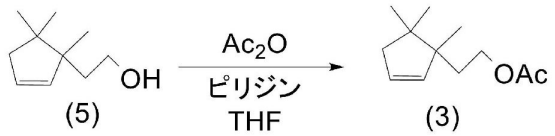
と同じであった。

【０１３８】

実施例２－５

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（３）の製造（上述の製造方法１及び製造方法２に共通）

【化２８】



【０１３９】

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２－４に従って得られた２－（１，５，５－トリメチル－２－シクロペンテニル）エチル＝アルコール（５）（３０．８５ｇ：０．２００モル，純度：８６．７％）、ピリジン（３１．６４ｇ：０．４００モル）及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）（２３０．０ｇ）を添加し、液温を５℃～１０℃になるように冷却した。該反応器に、無水酢酸（（$CH_3CO)_2O$）（３０．６３ｇ：０．３００モル）を、液温１０℃～２０℃にて１時間掛けて滴下した。滴下終了後、液温２０℃～２５℃にて１時間、引き続き液温３０℃～３５℃にて１２時間攪拌した。反応液を１０℃以下に冷却し、その後、該反応器に水（１５０．０ｇ）を滴下して、反応を停止した。該反応液にジエチル＝エーテル（２５０．０ｇ）を添加して抽出し、有機層と水層とに分液した。該得られた有機層を、３重量％塩酸（２５０．０ｇ）、５重量％炭酸水素ナトリウム（２５０．０ｇ）、そして２０重量％塩化ナトリウム水溶液（２００．０ｇ）にて順次洗浄した。該洗浄した有機層から溶媒を減圧下で除去し、そして得られた粗生成物を減圧蒸留により精製することにより、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（３）（３６．５１ｇ：０．１８６モル，収率９３．０％，純度９３．４％）が得られた。

【０１４０】

上記で得られた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（３）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，ｓ），０．９３（３Ｈ，ｓ），０．９４（３Ｈ，ｓ），１．５２－１．５８（１Ｈ，ｍ），１．６６－１．７１（１Ｈ，ｍ），２．０３（１Ｈ，ｓ），２．１１（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．３Ｈｚ），４．０７（１Ｈ，ｄｄｄ，Ｊ＝１０．７，９．６，６．１Ｈｚ），４．１８（１Ｈ，ｄｄｄ，Ｊ＝１０．７，９．６，５．７Ｈｚ），５．５４（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝６．２，２．７Ｈｚ），５．６１（１Ｈ，ｄｔ，Ｊ＝５．９，２．６Ｈｚ）ｐｐｍ．^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１２６ＭＨｚ，$CDCl_3$）：δ　１９．３３，２１．０４，２４．０１，２４．６１，３４．５３，４４．０２，４６．７７，４９．３８，６２．７１，１２８．１７，１３８．６８，１７１．１１ｐｐｍ．

（マススペクトル）ＥＩ（７０ｅＶ）：ｍ／ｚ　１９６（M^+），１３６，１２１，１０９，９３，８１，８０，７９，７７，６７，５５，４３，２９．

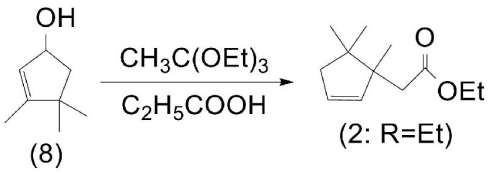
（赤外線吸収スペクトル）（Ｄ－ＡＴＲ法）：ν（cm^{-1}）７１６，９６１，１０３１，１０５３，１２３５，１３８７，１４５２，１７４３，２８４３，２８７２，２９６７，３０５１．

【０１４１】

［比較例］

以下の比較例１は、上述の３，４，４－トリメチル－２－シクロペンテン－１－オール（８）から、非特許文献３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）の製造を記載する。

【０１４２】
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）の製造
【化２９】



【０１４３】
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（８）（１２．６２ｇ：０．１００モル，純度９４．９％）、オルト酢酸トリエチル（$CH_3C(OEt)_3$）（８１．１２ｇ：０．５００モル）及びプロピオン酸（C_2H_5COOH）（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。該反応液から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）（５．９５ｇ：０．０３０モル，収率３０．３％）が得られた。
【０１４４】
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）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１－１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。
【０１４５】
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）の収率３０．３％は、実施例１－１での収率（４９．７％）、実施例１－２での収率（４７．８％）、実施例１－３での収率（４３．９％）及び実施例１－４での収率（４８．４％）よりも低かった。

フロントページの続き

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 神野 将志

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１８／０１３４６５０（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１５／０３６１０２５（ＵＳ，Ａ１）
特開２０１７－２１０４６９（ＪＰ，Ａ）
Improved Synthesis of the Pheromone of the Longtailed Mealybug，Synlett，2010年，No. 15，pp.2319-2321
Enantiospecific Synthesis of Both Enantiomers of the Longtailed Mealybug Pheromone and Their Evaluation in a New Zealand Vineyard，The Journal of Organic Chemistry，2015年，Vol. 80，pp.7785-7789

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