

(1948)

- 11) Sasa, M. : Japan. Med. J. 2, 99 (1949).
- 12) 正垣幸男: 衛生動物 3, 123 (1952).
- 13) 徳永雅明: 医用昆虫学 大阪 (1943).
- 14) 竹内佑吉: 衛生動物 3, 123 (1952).
- 15) 利岡静一: 衛生動物 3, 38 (1952).
- 16) Yamaguti, S. & LaCasse, W. J. : Mosquito fauna of Japan and Korea, Office of the Surgeon, Prepared by the 207th Malaria Survey Detachment (1950).
- 17) 山下博: 衛生動物 3, 126 (1952).

Résumé

1) The mosquitoes were collected by a light trap (New Jersey Model) throughout the year from January to December 1954 at the low dykes between rice-fields, Katagihara, Ukyoku, Kyoto, Japan.

2) The trapping station was located on the boundary zone between the flat rice-fields dotted with houses and hilly cultivated land. The north side of the zone was crowded with houses.

3) During the period mentioned above 36 whole-night samplings were conducted, which yielded 2358 individuals classifiable into 4 genera including 11 species.

4) Of the species obtained, *Culex pipiens* (47.9%), *Anopheles sinensis* (28.7%) and *C. tritaeniorhynchus* and *C. vishnui* (15.3%) were outstandingly large in number. *C. bitaeniorhynchus* (1.9%), *Aedes albopictus* (1.4%), *C. rubithoracis* (1.3%), *C. orientalis* (1.1%),

Armigeres subalbatus (0.7%), *C. vorax* (0.5%), *C. hayashii* (0.2%) and *C. whitmorei* (0.2%) were small in number.

5) *C. pipiens* : Wintering females were captured in March and April, and males appeared from early in May. Then mosquitoes were captured almost continuously till the end of November. The species had, therefore, the longest term of activity, the maximum population occurring towards the late of June.

6) *An. sinensis* : Females appeared towards the end of April and males in the middle of May. The peak of population appeared about the end of July and disappearance early in November.

7) *C. tritaeniorhynchus* and *C. vishnui* : As the present knowledge on the identification of these two species has been so incomplete, the mosquitoes belonging either species were treated together as "*C. tritaeniorhynchus* and *C. vishnui*". Females appeared late in May and males early in July. There was the peak of population late in July and disappeared about the middle of October.

8) The other species were obtained only so small number that it was difficult to describe definitely the general modes of seasonal variation.

9) The modes of successions among *C. pipiens*, *An. sinensis*, *C. tritaeniorhynchus* and *C. vishnui* assumed the tendency of seasonal segregation in their appearance.

Geometrical Isomers of α -Methylmuconic Acid. Toshio SUGITA, Yuzo INOUE and Minoru OHNO (Ohno Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Jan. 16, 1958, *Botyu-Kagaku*, 23, 27, 1958, (with English résumé, p. 32)

5. α -Methylmuconic Acid の幾何異性体* 杉田利夫・井上雄三・大野稔(京都大学 化学研究所 大野研究室) 33. 1. 16. 受理

o-Cresol を過酢酸で低温酸化して α -methyl-*cis, cis*-muconic acid (II), mp 189~90°, を得た。II を冷 80% 硫酸で処理して lactonic acid (IV) を得、これを diazomethane で ester 化し更に alkoxide による環開裂を行うと (δ)-methyl (α)-hydrogen α -methyl-*cis, trans*-muconate (XI) を得た。XI を加水分解すると α -methyl-*cis, trans*-muconic acid (XII), mp 172°, を得る。II 及び XII を濃苛性ソーダ水溶液と煮沸すると異性化し α -methyl-*trans, trans*-muconic acid (XIV), mp 273°, を得た。これらの異性体の幾何構造はその合成過程及び分光学的特性から完全に証明された。

* This is a Japanese version of the report, written in English and submitted to Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, vol. 22, now in press.

著者等¹⁾はさきに α,δ -dimethylsorbic acid の幾何構造に関して報告したが、更に立体化学的に興味のある polyene 化合物研究の一環として α -methylmuconic acid の研究を行つたのでここに報告する。Kuhn 及び Michel²⁾ は ethyl tiglate と ethyl oxalate との縮合物を acetyl 化し次いで加水分解することによつて α -methylmuconic acid の一異性体を得た。このものは反応の型その他から *trans,trans*-異性体であろうと考えられるがその幾何構造は確認されていない。

α -Methylmuconic acid には理論的に四種の異性体が存在する、即ち *cis-cis*, *cis-trans*, *trans-cis*, *trans-trans** である。著者等は新合成法によりこれらのうちの三異性体を得て、それぞれの幾何構造を確認した。多くの試みにもかかわらず残る一種即ち *trans-cis* 異性体を得ることは出来なかつた。

o-Cresol (I) を過酢酸で酸化すると α -methyl-*cis*, *cis*-muconic acid (II), mp 189~90°, が得られる。この酸を diazomethane で ester 化すると methyl ester (III), mp 35°, が得られる。

cis,cis-Acid (II) を冷 80% 硫酸と振盪すると不飽和 lactonic acid (IV), mp 105~6°, が得られ、この化合物の構造は次に述べる反応階程と生成化合物とから明らかである。*cis,cis*-Acid の lactone 化は水と煮沸しただけでも起り、同一生成物 (IV) を与える。この lactone 化に於て理論的には二種類の lactone の生成が考え得るにもかかわらず、この場合すべての反応条件で唯一種の lactonic acid (IV) のみが得られると云うことは興味あることであり、この事実は後に述べる理論的考察ともよく一致する。

Lactonic acid (IV) は diazomethane で液体の methyl ester (V) を生ずる。不飽和 lactonic ester (V) は接触水添で 1 分子の水素を吸収し飽和 lactonic ester (VI), mp 45~6°, を生ずる。この飽和 lactonic ester (VI) に methanol 中で sodium methoxide を作用させると、環開裂を起し鎖状異性体 (VII) となり、これを加水分解すると α -methyl- γ -dihydromuconic acid (VIII), mp 121~2°, を生ずる。Half-ester (VII) の構造はオゾン酸化により methyl hydrogen oxalate (IX) (それ自体及び蓚酸に加水分解して) 及び methylsuccinic acid (X) (それ自体及び *p*-phenylphenacyl ester, mp 179°, として) を

得たことにより確認された。その結果不飽和 lactonic acid 及びそれから誘導された化合物の構造はそれぞれ IV~VIII であることが証明された。

不飽和 lactonic ester (V) に methanol 中で sodium methoxide を作用させると (δ)-methyl (α)-hydrogen α -methyl-*cis,trans*-muconate (XI), mp 121°, が得られる。この half-ester は減圧下で蒸溜すると容易に再び lactone 化してもとの不飽和 lactonic ester (V) を生ずる。稀苛性ソーダで加水分解すると half-ester (XI) は α -methyl-*cis,trans*-muconic acid (XII), mp 172°, を生ずる。この酸 (XII) 及び half-ester (XI) を diazomethane で ester 化するといづれからも同一の dimethyl ester (XIII), mp 60°, が得られる。

cis,cis- (II) 及び *cis,trans*-acids (XII) は共に 20% 苛性ソーダと煮沸すると異性化され *trans,trans*-acid (XIV), mp 273°, となる。これは混融試験による直接の比較はしていないが Kuhn 及び Michel²⁾ によつて得られた酸, mp 276°, と同一物であると考えられる。この酸はまた diazomethane で dimethyl ester (XV), mp 55.5°, に ester 化され、これは Harris 及び Binns³⁾ によつて得られた ester, mp 46~7°, に相当するものであろう。

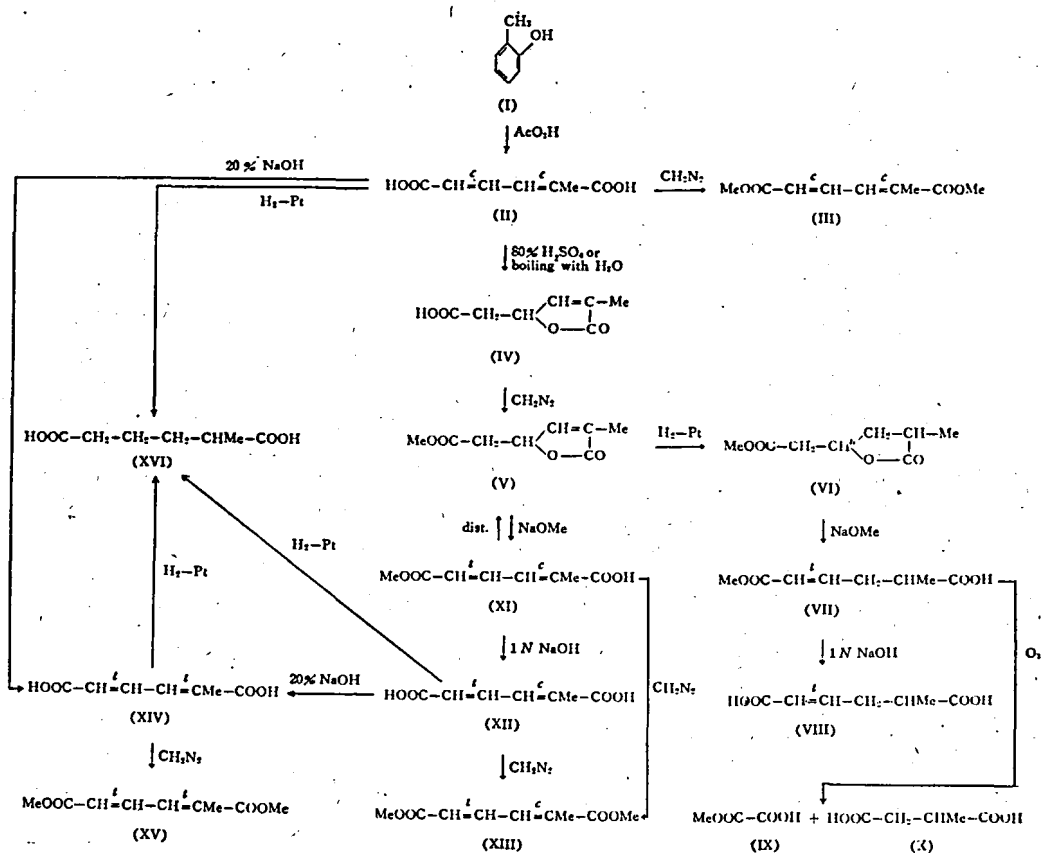
白金触媒を用いて接触水添すると *trans,trans*-, *cis,trans*-, 及び *cis,cis*-acid はそれぞれ 2 分子の水素を吸収して α -methyladipic acid (XVI), mp 58~9°, を生じ、これは又 diamide, mp 185~6°, としても確認された。

Configuration: 上述のごとくして得た酸の三種の異性体 (II), (XII) 及び (XIV) の幾何構造はその合成過程及び分光学的特性から明らかである。高融点の最も安定な異性体 (XIV) は *trans-trans* 構造を持つものと考えられる。即ちこの異性体は *trans* 構造既知の tiglate と oxalate との縮合によつて得られ、このような縮合の際には一般に *trans* 構造が形成されることが知られているからである。又この異性体は 80% 硫酸で処理しても lactonic acid に lactone 化しないこともこの *trans-trans* 構造を支持するものである。

o-Cresol の酸化的環開裂によつて得られた異性体 (II) は *cis-cis* 構造をもつものと思われる。実際この酸は容易に IV に lactone 化され、更に直接及び第三の異性体 (XII) を経て高融点の酸 (XIV) に異性化される。

Alkoxide による環開裂で得られる第三の酸の half-ester (XI) は次の理由から *cis-trans* 構造を持つものと考えられる。Lactone 環中の $\alpha\beta$ 二重結合は当

* この化合物の命名法は α -methylmuconic acid を基礎にしている、そこで例えば $\text{MeOOC} \cdot \overset{\text{trans}}{\text{CH}}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CMe} \cdot \text{COOH}$ は (δ)-methyl (α)-hydrogen α -methyl-*cis,trans*-muconate と呼ばれる。*cis* 或は *trans* の語は位置の順に記す故に最初の語は $\alpha\beta$ -二重結合の幾何構造を示す。



然 *cis* 構造をとらなければならない。又環開裂反応で得られる half-ester は容易にもとの化合物 (V) に lactone 化されるからこの $\alpha\beta$ -二重結合の *cis* 構造はその環開裂反応中そのまま保持されていなければならない。環開裂反応で新たに形成される $\gamma\delta$ -二重結合は

同種の反応例から一般に *trans* 構造をもつものとされている。

第三の酸 (XII) もやはり *trans,trans*-acid (XIV) に異性化される。故にこの第三の酸 (XII) が *cis-trans* 構造を持つことは明らかである。

Table 1. Ultra-violet light absorption of isomeric α -methylmuconic acids in comparison with some homologues.

	<i>cis-cis</i>		<i>cis-trans</i>		<i>trans-trans</i>	
	$\lambda_{\text{max.}}$ ($\text{m}\mu$)	ϵ	$\lambda_{\text{max.}}$ ($\text{m}\mu$)	ϵ	$\lambda_{\text{max.}}$ ($\text{m}\mu$)	ϵ
α -Methylmuconic acid :	269	20,700	269	25,700	273	29,700
methyl ester	270	24,800	272	27,600	275	31,100
Muconic acid ⁽⁴⁾	258	17,000	259	25,600	259	29,100
methyl ester	259	26,400	260	29,800	259	36,700
$\alpha\alpha'$ -Dimethylmuconic acid ⁽⁵⁾	281	20,400	280	25,500	282	31,450
methyl ester	280	24,750	280	31,600	282	33,300
β -Methylmuconic acid ⁽⁶⁾	—	—	265	19,000	265	22,400
methyl ester	—	—	265	22,100	266	28,400

o-Cresol の環開裂で得られる最初の酸 (II) は容易に lactone 化されるから少くとも一箇の *cis* 二重結合を持つていなければならない。この酸は lactonic acid を経て *cis-trans* 異性体に異性化されるのでこの酸に対し *trans-cis* 構造は除外される。故に最初の酸 (II) は明らかに *cis-cis* 構造であることが結論される。又このことはゆるやかな条件で芳香族環を開裂した際酸化生成物はまず最初に *cis,s-cis,cis* の螺旋状構造を持つて生成されると云う予想と一致する。

各異性体の幾何構造についての結論は分光学的にも完全に支持される。

α -Methylmuconic acid 異性体及びその esters の UV 吸収を同族異性体のそれと比較して Table 1 に示す。各異性体の $\lambda_{\max}$ は殆んど同一波長にあり、明瞭な *cis*-shift は示さない。然し分子吸光係数はすべての場合に著しい相違を示し、*cis-cis* 異性体の分子吸光係数が最も低く、*cis*→*trans* 変化は吸光係数を増大させる。これらの論拠の妥当性に関しては著者

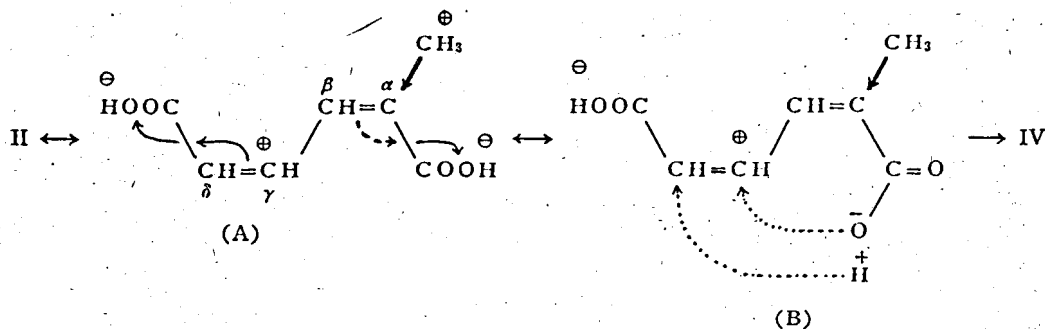
等が先に α -methyl- $\alpha\beta$ -unsaturated acids の系列について論じたところである。

cis,cis-Acid は $269\text{m}\mu$ に於て最大分子吸光係数 20,700 を、*cis,trans*-acid は $269\text{m}\mu$ に於て 25,700 を、*trans,trans*-acid は $273\text{m}\mu$ で 29,700 を示す。Methyl esters はそれぞれ $270\text{m}\mu$ で 24,800, $272\text{m}\mu$ で 27,600, $275\text{m}\mu$ で 31,100 の値を持つ。これらの値は各異性体に予想される値とよく一致している。

Table 2 に各異性体の IR-spectra の特徴ある吸収波長を示す。

Table 2. Characteristic bands in the infra-red absorption spectra of the isomeric α -methylmuconic acids (cm^{-1})

<i>cis-cis</i>	<i>cis-trans</i>	<i>trans-trans</i>
—	995	988
839	822	820
736	—	—



実 験

cis-cis 異性体 (II) の lactone 化が一方向のみに進み単一の lactone を与えることは次のように説明される。

出発物質 (II) は A の如き電子配置をとる。 δ -炭素原子に結合した carboxyl 基の electron attracting effect は隣り合った二重結合の polarization を惹起し γ 炭素原子に正荷電を生じさせる。 α 炭素原子に結合した carboxyl 基の同様な効果は同じく β 炭素原子上に正荷電を生じさせるがこれは α -methyl 置換基の electron releasing effect によつて非常に減殺され、その結果 β 炭素原子の正荷電は γ 炭素原子のそれに比べて著しく弱い。そこで polarize された α -carboxyl 酸素の γ 炭素原子への attack が起り、次いで carboxyl 水素の proton としての脱離と同時に δ 炭素原子への proton の附加が起る、その結果生成物として lactonic acid (IV) のみが得られる。

Mp 及び bp は補正しなかつた。UV 吸収は ethanol 溶液として Beckmann model DU quartz spectrophotometre で、IR 吸収は Shimadzu model AR-275 double beam recording spectrophotometre で行つた。微量分析は三井研究室を煩わした。

α -Methyl-*cis,cis*-muconic acid (II)

o-Cresol (I) 73.5g (0.68 mole) と 790ml の 13% 過酢酸溶液 (過酢酸として 1.36 mole) の混合物を 24 時間氷冷した後、更に 1~2 週間冷所に放置する。析出した結晶を濾別し、酢酸で洗つた後 methanol から dry-ice で冷却して再結し純粋の α -methyl-*cis,cis*-muconic acid を柱状結晶として得る、mp 189~190° (この mp は加熱速度によつて著しく変化するので浴温を 160° から 1 分間 10° の割合で上昇させて測定する), $\lambda_{\max}$ $269\text{m}\mu$ ϵ 20,700 (Anal. Found C, 53.73, H, 5.26, Calcd. for $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ C, 53.84, H, 5.16) (12.3g : 11.3%)

定量的水添: *cis, cis*-Acid (II) 0.103 g を 60 ml の methanol に溶解し PtO₂ 触媒 (10 mg) 上で振盪水素化すると 2 個の二重結合に相当する 36 ml (20°) の水素を吸収する。還元生成物は触媒及び溶媒を除去した後 benzene から再結し α -methyladipic acid (XVI), mp 53~9° (Mazza and DiMase⁷; mp 61°) を定量的に得る。(Anal. Found C, 52.57, H, 7.45, Calcd. for C₇H₁₂O₄ C, 52.49, H, 7.55) これは又 diamide, mp 185~6° (Bouveault and Locquin⁸; mp 186.5°) としても確認した (Anal. Found C, 53.06, H, 8.91, N, 17.79, Calcd. for C₇H₁₄O₂N₂ C, 53.14, H, 8.97, N, 17.71)

Methyl α -methyl-*cis, cis*-muconate (III)

cis, cis-Acid (II) を常法に従つて diazomethane の ether 溶液と反応させると定量的に dimethyl ester を得る, light petroleum (bp 40~50°) から再結し柱状結晶, mp 35°, $\lambda_{\max}$. 270 m μ ϵ 24,800 (Anal. Found C, 58.70, H, 6.80, Calcd. for C₉H₁₂O₄ C, 58.69, H, 6.57)

γ -Carboxymethyl- α -methyl- $\Delta\alpha$ -butenolide (IV)

a) *cis, cis*-Acid (II) 3.62 g を冷 80% 硫酸 36 ml と 1 時間振盪する。24 時間後混合物を氷に注ぎ、アンモニア水で硫酸を中和し (Congo-red 酸性), この水溶液を十分に ether で抽出する。Ether を除去した後 chloroform から再結し柱状結晶の lactonic acid (IV) を得る, mp 105~6° (Anal. Found C, 53.60, H, 5.34, Calcd. for C₇H₈O₄ C, 53.84, H, 5.16) (3.08g)

b) *cis, cis*-Acid (II) 0.75 g を逆流下で水と 1 時間煮沸する。反応混合物は湯浴上で蒸発乾固させ、残渣を ethyl acetate から再結すると γ -carboxymethyl- α -methyl- $\Delta\alpha$ -butenolide, mp 105°, を得る。(Anal. Found C, 53.88, H, 5.03, Calcd. for C₇H₈O₄ C, 53.84, H, 5.16), a) の方法で得た生成物と混融し、融点降下を示さなかつた。(0.60g)

γ -Carbomethoxymethyl- α -methyl- $\Delta\alpha$ -butenolide (V)

Lactonic acid (IV, 9.21g, 0.059mole) の ether 溶液に、冷却し良く攪拌しつつ diazomethane (0.065 mole) の ether 溶液を加える。反応物を減圧蒸溜すると lactonic ester, bp 150~1°/9mm, n_D^{20} 1.4741, を得る。(9.28g)

γ -Carbomethoxymethyl- α -methylbutanolide (VI)

不飽和 lactonic ester (V) 1.314g (0.0077mole) を 50 ml の methanol に溶解し Pt 触媒上で水素化すると, 1.1 mole に相当する 218 ml (20°) の水素を吸収する。還元生成物は触媒及び溶媒を除いた後蒸溜

すると飽和 lactonic ester, bp 136~9°/5mm, を得る, これは ether-light petroleum から薄片状に結晶する, mp 45~6° (Anal. Found C, 55.73, H, 6.98, Calcd. for C₈H₁₂O₄ C, 55.80, H, 7.03)

(δ)-Methyl (α)-hydrogen α -methyl- $\Delta\gamma$ -dihydromuconate (VII)

飽和 lactonic ester (VI) 0.74g (0.0043 mole) を 8 ml の methanol に溶解し, これに室温で 1.64 ml の methanolic sodium methoxide (2.62N, 0.0043 mole) を加える。15 分後反応物は減圧で濃縮し, 6 ml の水を加え dil. HCl で酸性にする。分離した油状物質を ether で抽出し, 溶媒を除去した後, パラフィン上で完全に減圧乾燥する, n_D^{20} 1.4642 (1.20g)

オゾン酸化: この half-ester (1.7g) の chloroform 溶液に 0° で過剰のオゾンを通じ酸化する。溶媒を減圧下で除去し, 残つた ozonide は水を加え湯浴上で 10~15 分加温して分解する。Ether で抽出し, 減圧蒸溜すると methyl hydrogen oxalate (IX), bp 110~4°/8mm (Anschütz⁹; bp 108~9°/12 mm) を得る (0.75g)。この oxalate は容易に蓚酸, mp 186° (標本試料と混融し融点降下を示さず) に加水分解する。蒸溜残渣を ethyl acetate から再結すると methylsuccinic acid (X), mp 106°, を得る。これは標本試料¹⁰と混融し融点降下を示さなかつた (0.9g)。この酸は di-*p*-phenylphenacyl ester, mp 179°, としても確認した。(Anal. Found C, 75.92, H, 5.54, Calcd. for C₃₃H₂₈O₆ C, 76.14, H, 5.42)

α -Methyl- $\Delta\gamma$ -dihydromuconic acid (VIII)

Half-ester (VII) 1.17g を 1N-NaOH 12.5 ml と 1 時間湯浴上で加温し, 然る後 dil. HCl で酸性にし ether で抽出する。Ether を除去した後 benzene から再結し針状結晶として目的の酸を得る, mp 121~2° (Anal. Found C, 53.38, H, 6.44, Calcd. for C₇H₁₀O₄ C, 53.16, H, 6.37) (0.64g)

(δ)-Methyl (α)-hydrogen α -methyl-*cis, trans*-muconate (XI)

不飽和 lactonic ester (V) 5.09g (0.0299 mole) を 50 ml の methanol に溶解し 12.5 ml の methanolic sodium methoxide (2.39 N) を加える。15 分後溶液を減圧濃縮し, 50 ml の水を加えて dil. HCl で酸性にする。分離して来る methyl hydrogen α -methyl-*cis, trans*-muconate を ether 抽出しこれを benzene から再結すると mp 121° の柱針状結晶を得る, $\lambda_{\max}$. 275 m μ ϵ 22,000 (Anal. Found C, 56.53, H, 5.98 Calcd. for C₈H₁₀O₄ C, 56.46, H, 5.92) (4.60g)

Lactonic ester への再変化: Half-ester (XI, 0.27g)

を減圧で 170~5° に加熱すると液体溜分を得る。これを精溜すると不飽和 lactonic ester (V), bp 150~5°/11mm, n_D^{20} 1.4820 を得る (0.18g), これは IR-spectrum の完全な一致により V であることを確認。

α -Methyl-*cis,trans*-muconic acid (XII)

上述の half-ester (XI) 1.50 g を 1N-NaOH 17.6 ml と湯浴上で1時間加熱する。然る後溶液を dil. HCl で酸性にし、分離して来る結晶を methanol 及び ethyl acetate から再結すると板状結晶として *cis,trans*-acid を得る, mp 172°, $\lambda_{\max}$ 269 $m\mu$ ϵ 25,700 (Anal. Found C, 53.87, H, 5.23, Calcd. for $C_7H_8O_4$ C, 53.84, H, 5.16) (1.35g)

水添: *cis,trans*-Acid (XII) を Pt 触媒上で接触水添すると, 2 mole の水素を吸収し α -methyladipic acid, mp 及び混融 mp 58~9°, を生ずる。

Methyl α -methyl-*cis,trans*-muconate (XIII)

Methyl hydrogen α -methyl-*cis,trans*-muconate (XI) を常法に従い diazomethane で ester 化し, methanol から再結すると柱状結晶の dimethyl ester, mp 60°, $\lambda_{\max}$ 272 $m\mu$ ϵ 27,600, を得る (Anal. Found C, 58.84, H, 6.70, Calcd. for $C_9H_{12}O_4$ C, 58.69, H, 6.57). *cis,trans*-Acid (XII) から同様に同じ dimethyl ester を得る。

α -Methyl-*trans,trans*-muconic acid (XIV)

a) α -Methyl-*cis,cis*-muconic acid (II, 0.51g) を 20% NaOH 水溶液 30 ml と 4 時間煮沸する。溶液を冷却した後 dil. H_2SO_4 で酸性にする。分離して来る結晶を methanol から再結し柱状結晶として *trans,trans*-acid, mp 273° (decomp.) (Kuhn and Michel²; mp 276°), $\lambda_{\max}$ 273 $m\mu$ ϵ 29,700, を得る。 (Anal. Found C, 54.00, H, 5.29, Calcd. for $C_7H_8O_4$ C, 53.84, H, 5.16) (0.45g)

b) α -Methyl-*cis,trans*-muconic acid (XII) を同様に処理しても全く同一の *trans,trans*-acid を得る。

水添: *trans,trans*-Acid の接触水添は *cis,cis*-及び *cis,trans*-acid の場合と同様に α -methyladipic acid (XVI) を生ずる。

Methyl α -methyl-*trans,trans*-muconate (XV)

Diazomethane による *trans,trans*-acid の ester 化によつてその dimethylester を得た。柱状結晶 (methanol から再結), mp 55.5°, $\lambda_{\max}$ 275 $m\mu$ ϵ 31,100 (Harris and Binns⁹; mp 46~7°, $\lambda_{\max}$ 276 $m\mu$ log ϵ 4.17) (Anal. Found C, 58.51, H, 6.87, Calcd. for $C_9H_{12}O_4$ C, 58.69, H, 6.57)

本研究は武居教授の指導のもとに行つたもので、に深甚の謝意を表す。また *o*-cresol をいたゞいた大阪ガス株式会社中央研究所前沢正礼氏に厚く感謝する。なお研究費の一部は文部省各個研究費に仰いだ。

文 献

- 1) Inouye Y, T. Sugita and M. Ohno : a) Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **21**, 5 (1957); Botyu-Kagaku, **21**, 86 (1956). b) Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **21**, 224 (1957); Botyu-Kagaku, **22**, 227 (1957).
- 2) Kuhn R, and J. Michel : Ber., **71**, 1119 (1938).
- 3) Harris J. O. and F. Binns : Nature, **179**, 475 (1957).
- 4) Elvidge J. A, R. P. Linstead, P. Sims and B. A. Orkin : J. Chem. Soc., **1950**, 2235.
- 5) Elvidge J. A, R. P. Linstead and J. F. Smith : J. Chem. Soc., **1952**, 1026.
- 6) Elvidge J. A, R. P. Linstead and P. Sims : J. Chem. Soc., **1951**, 3386.
- 7) Mazza F. P, and G. DiMase : Gazz. chim. ital., **57**, 300 (1927).
- 8) Bouveault L. and R. Locquin : Compt. rend., **146**, 138 (1908); Bull. Soc. Chem. France, [4] **3**, 451 (1908).
- 9) Anschütz R : Ann., **254**, 1 (1889).
- 10) Org. Synth., Coll. Vol. III, 615.

Résumé

Peracetic acid oxidation of *o*-cresol gives α -methyl-*cis,cis*-muconic acid (II), mp 189–90°. This is lactonized with sulphuric acid to the lactonic acid (IV), which is converted to the lactonic methyl ester (V). The treatment of the lactonic ester with sodium methoxide affords (δ)-methyl (α)-hydrogen α -methyl-*cis,trans*-muconate (XI), which is, in turn, hydrolyzed to α -methyl-*cis,trans*-muconic acid (XII), mp 172°. The *cis, cis*- and *cis, trans*-acids are isomerized to the *trans, trans*-isomer (XIV), mp 273°, by boiling with 20% aqueous sodium hydroxide. The geometrical configurations of these isomers are established by synthetic evidence and spectral data.