

あり、1~2回の実験結果をもつては全体を代表せしめることが困難となってくる。それゆえもしそのような傾向がみとめられた場合は、できうるかぎり検定の試料を沢山の部分についてぬきとり、これについておこなつた実験結果を集計してその線香の価値を代表せしめる措置にでるべきである。いまかりに1巻の燃焼時間6時間40分、重量 13.0g のものについて1回の実験をおこなうものと仮定した場合は、1分間をかぎつて燃焼発煙せしめておこなうかをもちいる方法は、400分の1の精度をもつ検定法であると概括的にいへられ、これにたいして0.5gを燃焼発煙せしめて検定をおこなうイエバエを供試昆虫とする方法は26分の1の精度をもつ検定法であると、供試線香にのみ検定にかんする変異要因があり、他はすべて一定にたもちえたという仮定をおいて、相対的に比較しえられる。

両薬剤塗布蚊取線香の素質については、他日報告する予定である。

V 摘 要

Pyrethrins および allethrin を塗布した線香は、普通の除虫菊蚊取線香中に含有される pyrethrins 量におよばない分量でも、よくこれを凌駕する有効度をアカイエカの成虫にたいしてしめし、同濃度の塗布線香では pyrethrins より allethrin の方が有効である。ある濃度において 84.2% を落下仰臥せしめる時間の比をもつてその毒力の程度を比較すると、塗布線香の形態において使用した場合 allethrin は pyrethrins よりも 1.51 倍の毒力を有することをした。なおカの成虫をもちいる蚊取線香の検定は、もし線香の素質があまり均一でない場合は、できうるかぎり沢

山の部分から試料をぬきとつて多くの実験をおこなう必要がある。

VII 引用文献

- (1) Bliss, C. I. : Ann. App. Biol. 24 : 815 (1937).
- (2) 長沢純夫・漆葉千鶴子 : 防虫科学 14 : 31(1949).
- (3) 長沢純夫・住田史朗・平位省三 : 防虫科学 15:206 (1950).
- (4) 大沢清・長沢純夫 : 防虫科学 7.8.9 : 1(1947).
- (5) 高野武之助・上田陸生・村沢勇・大野稔 : 防虫科学 7.8.9 : 11 (1947).
- (6) 若園潔・平岡敬造・武居三吉 : 日本農薬学会誌 18:229(1942).
- (7) 若園潔 : 除虫菊の殺虫成分にかんする研究。神戸 (1948).

Résumé

The knock down effect of so-called pyrethrins and allethrin coating mosquito incense to adults of the common house mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Coquillett), which is charged its active ingredient by suffusion method, is more effective at same concentration than the ordinary pyrethrum mosquito incense. And the knock down effect of allethrin coating mosquito incense is about 1.5 times as effective as the pyrethrins coating mosquito incense at 84.2 per cent knock down.

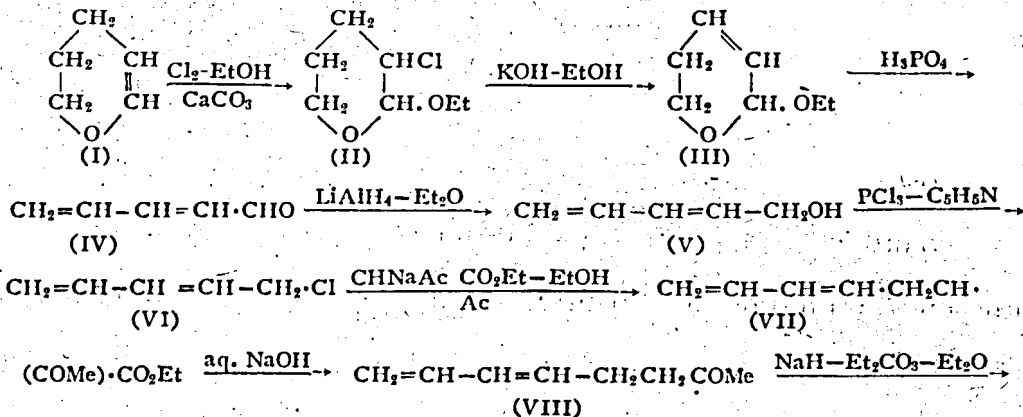
抄 録

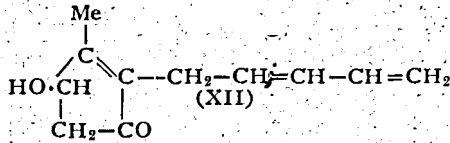
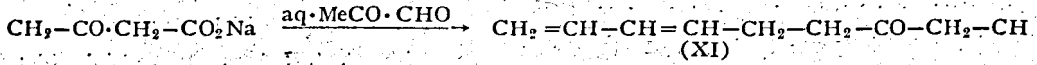
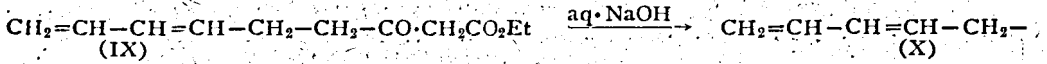
Pyrethrolone の合成

Stanley H. Harper : Developments in Insecticide Chemistry: Synthesis of the pyrethrins.

Science Progress 155, July 1951. 449~458

Crombie, Harper 及び Thompson は次に示すII 階段によつて (±)-trans-pyrethrolone の合成に成





功した(詳報は J. Chem. Soc. 印刷中)。
 著者の最初の企図は合成過程中側鎖の不安定な diene 結合を保護する手段として, acetylene 結合を有つ中間体を用ひ、適当な反応階程に於て acetylene 結合を部分還元して diene を生成せしめようとしたが、予備的に *trans-n-pen-2-en-4-yn-1-ol* から出発してみると, acetylene 結合の部分還元が、立体化学的に特異的に行ひ得ないことが判明し、還元生成物から単離された diene は紫外部の吸収帯の強さから判断すると純粋ではなかつた。そこで、さきに Woods 及び Sanders (J. A. C. S. 68, 2483, 1946) が 2-ethoxy-dihydropyran (III) の環開裂によつて合成した *n-penta-2,4-dienal* (IV) に注目し、dihydropyran (I) を ethanol の存在のもとに塩素化し (Jones, B.P. 598030 参照) 次いで脱 HCl を行ふ改良法を考案した。(IV) の LiAlH_4 還元によつて *trans-n-penta-2,4-dien-1-ol* (V) が生成したのはいさゝか意外であつた。(V) の configuration は maleic anhydride との附加物生成、或は又 (i) vinyl acrylic acid の LiAlH_4 還元, (ii) divinylcarbinol の陰イオン転位 (iii) *n-pent-2-en-4-yn-1-ol* の部分還元によつて合成した *trans-n-penta-2,4-dien-1-ol* の確実な標本と直接比較することによつて *trans-form* であることを決定した。(V)→(XII) の合成過程は既に報告された方法によつたが、各階程に於て生成物は精溜し、紫外線吸収と定量的微量水素化とによつて確認した。かくして得られた立体化学的に純粋な (±)-*trans-pyrethrolone* は結晶性 semicar-

bazone を生成しないが、この事は天然の pyrethrolone semicarbazone も間接的に合成されてゐるに過ぎぬから、必ずしも予期に反した事柄ではない。合成 (±)-*trans-pyrethrolone* の赤外スペクトルを天然物から得た pyrethrolone-B (La Forge J. Org. Chem 9, 242, 1944; 10, 106, 1945 参照) のそれと比較すると、大体によく似てゐるが、全く異つたスペクトルが 2 つ現れて、pyrethrolone-B が *trans-pyrethrolone* ではないことが証明せられる。従つて pyrethrolone-B は *cis-pyrethrolone* でなくてはならぬことになるが、pyrethrolone-C との一致が確認されてゐないから、この点の解明は (±)-*cis-pyrethrolone* の合成をまたねばならぬ。(±)-*trans-pyrethrolone* を第一羧酸とエステル化すれば pyrethrin-I を生ずる。

(±)-*cis, trans-cinerolone* は既に La Forge, Harper, 其他によつて合成されたが、Harper 等は *n-but-2-yn-1-ol* (XV) (Hatch, J. A. C. S. 72, 727, 1950) が 1,3-dichlorobut-2-ene (XIII) から合成した) を用ひて (±)-*cis-cinerolone* の合成法を改良した(詳報は印刷中)。

acetylene 結合の部分還元は *n-hept-5-yn-1-one* (XVIII) の階程に於て行ふのがよい。部分還元の際、常に随行する飽和ケトン及び不飽和ケトン (acetylene 系) などの夾雑物が蒸溜によつて容易に除去されるからである。得られた *cis-n-hept-5-en-2-one* (XIX) から cinerolone 迄の過程は既知の通りである。

(井上雄三)

