

- (3) 武術和雄：衛生動物, 3, 56(1952)
- (4) Feldman-Muhsam, B.: Bull. Entomol. Research, 35: 53-67(1944)
- (5) 堀 克重：応用動物学雑誌, 16, 1-5(1950)
- (6) 堀 克重：昭和26年3月11日及び15日付書信
- (7) 池田安之助：防虫科学, 15, 71-2(1950)
- (8) 岩佐亮二：農事試験の設計と括め方, 東京, (1949)
- (9) 加納六郎：自然, 6, 32-43(1951)
- (10) 加藤静夫：昭和28年3月13日付書信
- (11) 小林晴治郎：日本昆虫学会近畿支部第1回例会講演：奈良, 昭和24年6月12日
- (12) 小林晴治郎：宝塚昆虫館報 64, 11-4(1949)
- (13) 小林晴治郎：昭和26年3月6日付書信
- (14) Linne, C.: Syst. Nat., Ed. 10, 589(1758)
- (15) 松田順治：談話
- (16) 長沢純夫：防虫科学, 17, 123-33(1952)
- (17) 長沢純夫：植物防疫, 6, 393-5(1952)
- (18) 篠田 統：生理生態, 1, 178-95(1947)
- (19) 篠田 統：昭和26年3月7日付書信
- (20) 高野秀三：昭和26年3月20日付書信
- (21) 徳永雅明：昭和26年3月15日付書信
- (22) Woodbury, E. N.: 昭和26年6月28日付書信

# Résumé

Recently certain Japanese entomologists has advance a new opinion that the common housefly of Japan and her territory should regarded either as a subspecies, *Musca domestica vicina* Macquardt or as a distict species, *Musca vicina* Macq.,

instead of regarding it *Musca domestica* Linne for certain morphological and ecological reasons. The writer obtained some typical specimens of *Musca domestica* L. from the Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware, U. S. A., which is used in U.S.A. in evaluating insecticides by the Peet-Grady method, to compare them with the specimens of the so-called "common housefly" in Japan. The Japanese specimens were the progeny of the flies which have been reared for many years in the writer's laboratory by inbreeding a small number of normal individuals that were captured at a horse barn. Therefore these individuals are considered to be a pure strain having the same genetical structure so that it may be expected that they are quite homogeneous in physiological as well as in morphological characters. Morphological difference between these two specimens is the ratio of width of front to width of head in male individuals. That is, the ratio in Japanese specimens is smaller than that of the typical American specimens. The ecological difference is found in the habit of overwintering, which was described by Kobayashi. From the results of writer's short investigation on this morphological difference, the writer considers that adoption of the name *Musca domestica vicina* Macquardt as the scientific name of the common housefly of Japan is appropriate.

An Approach to the Synthesis of Pyrethric Acid [Preliminary report] Yuzo INOUE, Terumi SHINOHARA, and Minoru OHNO [Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University] Received Feb. 1, 1954. *Botyu-Kagaku*, 19, 35-37, (1954).

6. 第二菊酸の合成 (予報)\* 井上雄三, 篠原照己, 大野 稔, (京都大学 化学研究所 武居研究室) 29. 2. 1. 受理

除虫菊有効成分は Cinerin I, I, Pyrethrin I, I, なる4種の ketoester 混合物であつて, これらは cinerolone, pyrethrolone なる2種の cyclic keto-alcohol と, 第一菊酸, 第二菊酸なる2種の terpene acid との組合せによつて構成された化合物であることが知られてゐる。自然界に生成せられる上記の4構成成分のうち, 前3者は既に合成によつても得られて

居り, S.H. Harper 等は Cinerin I, Pyrethrin I (trans-form) の完全合成に成功してゐる。然るに第二菊酸及びその mono-methyl ester (pyrethric acid) の合成は現在迄成功して居ず, 側鎖の二重結合に関する立体構造も未だ確定されてゐない。

従つて Cinerin I, Pyrethrin I の完全合成は Pyrethrin 化学の今後に残された最も重要な問題である。

第二菊酸は始め藤谷氏が除虫菊抽出物中から分離した結晶性二塩基酸で融点 164° を示す。Staudinger

\*本研究は武居教授の指導によつて行つたものである。研究費の一部は文部省助成研究費及び総合研究費に仰いだ。

及び Ruzicka は Pyrethrin 類の semicarbazone 混合物の冷 Na-methylate 分解によつて、第二菊酸の mono- 及び dimethylester を得てゐるが、現今では除虫菊エキスを鹼化し、水蒸気蒸溜した残渣から容易に得られる terpene acid である。Staudinger 等は第二菊酸の ozonolysis によつて *l*-trans caronic acid と pyruvic acid が、又 pyrethric acid から *l*-trans caronic acid と methyl pyruvate とが得られる事実からその構造を下記の如くであるとした。cyclopropane ring についての立体構造は第一菊酸と同じく trans であるが、側鎖の二重結合の立体構造は未だ知られてゐない。この側鎖の二重結合は極めて特異な化学性を示し、Br 添加、Denige's reagent 附加を行はず、水素化され難いなど、普通の二重結合に

対する化学反応が行はれないので、この立体構造の究明は、合成によるか或は物理的方法によるの外はない。

著者等は予て第二菊酸の合成と側鎖の立体構造の決定に就て研究を行ひ、先ず下記 Route A の合成経路に従つて1種の結晶酸を得た。この物質は合成の最終生成物を chloroform 抽出し、petroleum ether を滴下して析出した結晶を chloroform、次で水から再結したもので、融点 180~180.5° を示す板状結晶の酸である。元素分析値は理論値とよく一致した。従つてこの酸は合成第二菊酸に対して理論的に存在し得る4種の立体異性体 (racemi 体) のうちの一種であると考えられる。本研究は現在続行しつゝあるので、ozonolysis、物理学的測定の結果、合成の各段階の反応条件等は後に詳細に報告する予定である。

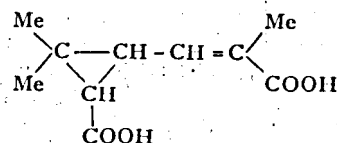
The insecticidal principles of pyrethrum flowers are, at present, recognised to be a mixture of at least four keto-esters, cinerins I, II, and pyrethrins I, II, which are collectively referred to as the 'pyrethrins'. These compounds are derived by combination of the cyclic keto-alcohol components, cinerolone or pyrethrolone, with the acid components, chrysanthemic acid or pyrethric acid. Among these four naturally occurring components, the three formers have been synthesized and the total syntheses of cinerin I and pyrethrin I have been achieved by S. H. Harper.

However, both pyrethric acid, monomethyl ester of chrysanthemum dicarboxylic acid, and free acid itself have not yet been synthesized and thus the total syntheses of cinerin II and pyrethrin II are lacking.

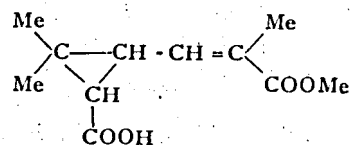
The crystalline dextrorotatory chrysanthemum-dicarboxylic acid  $C_{10}H_{14}O_4$  was at first isolated by J. Fujitani from Japanese pyrethrum flowers, but this substance was not analysed, only the melting point of which having been reported 164°. Staudinger and Ruzicka obtained this acid together with its monomethyl- and dimethylesters by the cold sodium methylate fission of the mixed semicarbazones of the 'pyrethrins', and now it is more easily obtained by the direct saponification of pyrethrum extract.

From the experimental data that ozonolysis of this acid yielded *l*-trans caronic acid and

pyruvic acid, while pyrethric acid gave *l*-trans caronic acid and methyl pyruvate, Staudinger and Ruzicka established the structures respectively as follows,



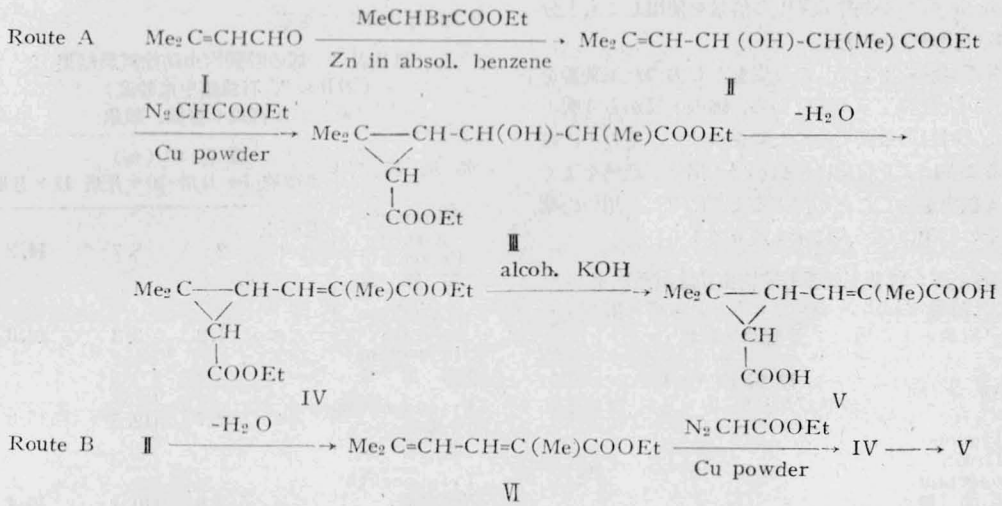
Chrysanthemum-dicarboxylic acid



Pyrethric acid

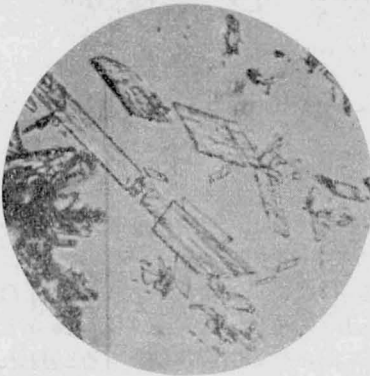
This dibasic acid has the same *d*-trans configuration as the chrysanthemic acid with reference the cyclopropane ring; but the configuration of the side chain is not known and should be confirmed by synthesis or physical methods, as the double bond does not add bromine and Denige's reagent and resists hydrogenation and other chemical attacks.

The author has attempted to synthesize the chrysanthemum-dicarboxylic acid following the schemes given below and obtained a crystalline acid by the route A.



This new acid melts at 180-180.5° after recrystallization from chloroform and then

water, and the elementary analysis shows good coincidence with the theoretical values.



Subst. mg	CO <sub>2</sub> mg	H <sub>2</sub> O mg	C%	H%
3.142	6.985	1.996	60.63	7.11
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	requires		60.57	7.12

This acid is considered to be one of the four racemic stereoisomers possible for the synthetic chrysanthemum-dicarboxylic acid.

The work is now in progress and the confirmation of the structure by chemical and physical methods will be described later in detail together with the synthetic procedures and related experiments.

## 抄 録

### 除虫菊及びリンデンによる玉蜀黍と粳の貯蔵害虫防除について

E. H. Floyd and C. E. Smith (Louisiana Agr. Exp. Station): Pyrethrum and Lindane in the Protection of Corn and Rough Rice from Stored Grain Insects. J. Econ. Ent. 45, 771 (1953)

1951年10月初旬より始めて約11ヶ月間に共力剤を含有した除虫菊液剤と粉剤及びリンデンを使用して玉蜀黍と粳について7種類の貯蔵害虫防防試験を実施した。使用した薬剤の組成は次の通りである。

- 1) Pyrenone Grain Protectant (U. S. Industrial Chem. Co.), 0.05% pyrethrins と 0.8% piperonyl butoxide
- 2) P-2 Grain Protectant (Destruxal Co.), 0.05% pyrethrins と 0.5% piperonyl

butoxide

- 3) N-3 Grain Protectant (Destruxal Co.), 0.05% pyrethrins と 0.75% MGK-264
- 4) Pyrenone spray concentrate, 11.84% piperonyl butoxide と 1.18% pyrethrins

液剤は手動式噴霧器で噴霧し、粉剤は手で適当にふりかけた。

玉蜀黍試験-1: 1 bbl. の外皮をとらない玉蜀黍を2×2×3 呎の貯蔵箱につめて試験したが、[PGP 及び