

ムシにたいする致死作用を検討した結果、致死時間によってあらわされる砥粒の作用程度と水分含有量とは、ほぼ直線に近い関係をしめした。これは Wigglesworth 一派のとなえる表皮の擦過傷が致死の基礎因であったとしても、致死時間の長短を決定したのは、微粉粒子の有する奪水作用そのものであつたと解釈される。雌雄感受性の差異を算定した結果は、雄にくらべて雌はひくく、その程度は 1.00 : 0.89 の割合をしめした。

VII. 引用文献

- (1) David, W. A. L. and B. O. C. Gardiner: Bull. Entomol. Research, 29, 119-23 (1938).
- (4) 長沢純夫: 防虫科学 7.8.9, 38-44 (1947)
- (3) 長沢純夫: 防虫科学 15, 79-85 (1950)
- (4) Wigglesworth, V. B.: J. Exptl. Biol., 21, 97-144 (1945)
- (5) Wigglesworth, V. B.: Proc. Roy. Ent.

Soc. London, A22, 65-9 (1947)

Résumé

In this paper, the writer discussed on the relation between moisture contents of silicon carbide powder and its lethal effect to adults of the azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L. The relation between time *T* (day) and moisture contents *H* (%) at the 50 per cent mortality of weevils was represented by the equation $T + b_2H = a_2$. As Wigglesworth and his coworkers said, it is possible that the mortality of weevil was caused by the abrasive action of silicon carbide powder. But it is considered that the rate of lethal time was due to its desiccating action. The male individual is more susceptible to the lethal action of silicon carbide powder than female.

Studies on the Synthetic Pyrethroids. IV. Synthesis of β -Methylcrotonaldehyde. Yuzo INOUE, Terumi SHINOHARA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Aug. 7, 1954. *Botyu-Kagaku*, 19, 102, 1954 (with English résumé)

18 合成ピレスロイドに関する研究 第IV報* β -Methyl-crotonaldehyde の合成

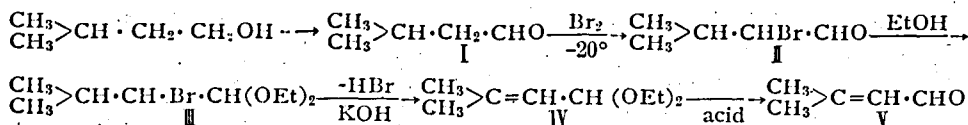
井上雄三, 篠原照己 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 29. 8. 7. 受理

第二菊酸合成の出発物質として β -Methylcrotonaldehyde を必要としたので、この物質の新しい合成法を探索し、dimethyl acrylonitrile の LiAlH_4 による半還元法及び dimethyl acryloyl dihydroquinaldonitrile の硫酸分解蒸溜法によって β -methylcrotonaldehyde が純粋に得られることを知つた。

第二菊酸側鎖の二重結合に関する configuration の決定と Pyrethrins II 類の完全合成を最終目的として、著者等は既に予報¹⁾に於て、 β -methylcrotonaldehyde から出発して第二菊酸の合成を試み、mp. 180~180.5°の無色板状結晶の酸を得、これが合成第二菊酸に対して理論的にあり得べき4種のラセミ形幾何異性体のうちの一であらうと報告した。著者等のこの合成を進めるに当つて β -methyl crotonaldehyde の可成の量を必要とした。然るにこの C_5 の α, β -不飽和 aldehyde は普通の aldehyde 合成法の適用出来ない得難い化合物であることが判明しその新しい合成法を

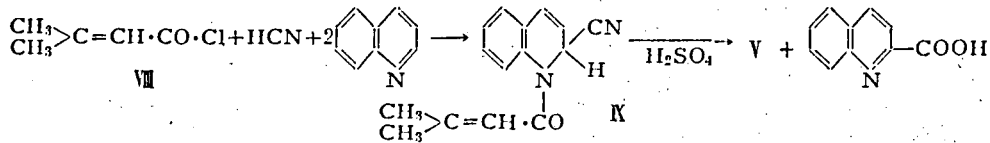
見出すために多くの時間を費さざるを得なかつた。文献として報告されたこの化合物の合成法は Fischer²⁾の方法が唯一のものである。

本法では iso-valeraldehyde (I) の臭素化反応を $-20^\circ \sim -25^\circ$ の低温で行ふため、紫外線を強く照射しても、反応速度が極めて遅く、完全に Br の色が消失するには連続的に長時間を要し、しかも温度が上昇すると monobromide (II) の代りに多量の dibromide が生成し、冷却を中断することが出来ない。又、脱-HBr (III \rightarrow IV) の階程に於て bromoacetal を $160 \sim 170^\circ$ で KOH 或は NaOH と熔融処理す

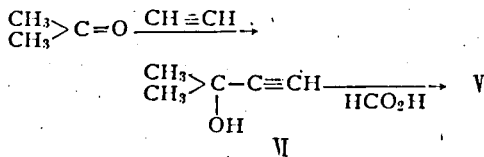


* 本研究は武居教授の指導のもとに行つたものである。猶研究費の一部は文部省総合科学研究費に仰いだ。

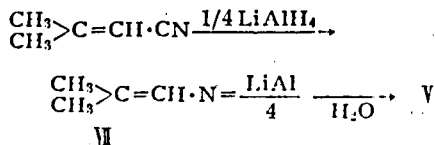
る操作を 3 回反覆するのであるが、この際 CH_3 基が α -位に転位した、 α -methylcrotonaldehyde acetal、及び更に二重結合の転位した α -ethyl-acrolein acetal の生成が認められる。これらの成因としては原料 iso-amylalcohol が酸酵法で得られたもので、その内に光学的活性の amylalcohol などを含むことにもよるのであらうが、精溜をくりかえした純粋の bromoacetal (III) を用ひても、これら不飽和 aldehyde が不純物として夾雑してくることが、semicarbazone として検出されるから、(III) の熔融 alkali による分子内転位によるものであると考へられる。上記の 2 つの難点の外、最終収量も必ずしも満足すべきものではないので合成の出発物質を簡単且豊富に得る方法としては適当でない。tert. yn-carbinol を蟻酸と煮沸して分子内転位を起させ、 $\alpha\beta$ -不飽和 aldehyde を得る Rupe 法⁶⁾ は原料と合成階程の簡単な点で極めて望ましい



と考へたが、acetone の如き低級脂肪族 ketone から誘導される分子量の小さい yn-carbinol ではうまく行かなかつた。蟻酸と短時間煮沸した反応生成物は多量の着色した樹脂状重合体から成り、僅かに微量の carbonyl 化合物が生成したことが semicarbazone の生成によって認められる程度であつた。



最近 nitrile を ether 溶液中に極低温で LiAlH_4 を使用して部分還元を行ひ生ずる metal-imide 化合物を加水分解すると相当する aldehyde を得ることが報告されてゐる⁴⁾。これを $\beta\beta$ -dimethylacrylonitrile に就て行つた結果は 1 反応階程で 30~35% の収量で簡単に目的の aldehyde が得られることを知つた。この場合 nitrile 1 mol に対し 1/4 mol. の LiAlH_4 を用ひ $-60 \sim -70^\circ$ で注意して還元を行つたが、大部分は amine にまで還元される。



現在我國では LiAlH_4 が可成高価であり、随時入手出来るとは限らないので、方法としては簡単であつても、無制限に使用出来ない不便がある。

Nitrile を ether 溶液中に無水 SnCl_2 と反応させ生ずる imino-chloride を加水分解して aldehyde を得る Stephen 還元⁶⁾ は LiAlH_4 法とよく似てゐるので、 $\beta\beta$ -dimethylacrylonitrile の Stephen 還元を試みたが、痕跡程度の carbonyl 化合物を semicarbazone として検出し得たに過ぎない。

Reissert⁶⁾ は quinoline と benzoyl chloride を KCN 水溶液と振盪して benzoyl-dihydroquinaldonitrile を得、更にこれを稀 H_2SO_4 と煮沸して quinaldonic acid を合成した。この際 H_2SO_4 分解の溜液中に benzaldehyde の副生することを認めた。Reissert 法を aldehyde 取得を目的とする変法とし、dimethylacryloyl chloride (VII) を quinoline 及び

液体 HCN と absol. benzene 溶液中に攪拌して、先づ dimethylacryloyl-dihydroquinaldonitrile (IX) を合成し、次いでこれを $10\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ と煮沸蒸溜して目的の aldehyde (V) を 30~40% 収率で得た。

液体 HCN を用ひたのは、低級脂肪酸塩化物が水性溶媒中では芳香族酸塩化物よりも遙かに容易に分解され quinaldonitrile を生成しないので、これを避けるため KCN 水溶液の代りに absol. benzene と混和する HCN の性質を応用したものである。quinaldonitrile の H_2SO_4 分解法は普通の aldehyde 合成法によつて得られぬもの、特に相当する不飽和酸塩化物は容易に得られるが、Rosenmund 還元⁷⁾ の適用出来ない場合に適してゐる。

β -methylcrotonaldehyde は bp. $62 \sim 63^\circ/60\text{mm}$. n_D^{20} 1.4552. iso-valeraldehyde 様の強い刺戟臭をもつ液体で容易に空酸化される。遊離の aldehyde を取扱ふ反応階程ではすべて N_2 気流中で操作しなければならぬ。この物質は著者等の第二級酸合成の出発物質としてのみならず、terpene, carotenoid, gum 等の構成単位と考へられる isoprene と同じ炭素骨格をもち、又官能基として CHO 基をも含むので、これら高分子重合体の研究分野に於ても興味がある。

実 験

iso-Valeraldehyde (I). 酸酵法によつて得た iso-amylalcohol を Bouveault の装置⁸⁾を用ひて、silver asbestos 或は copper asbestos 上に $300 \sim 350^\circ$ で脱水素して合成した。完全に無水状態とする

ために生成物から水を冷却 (-50°) によって除き無水醋酸及び熔融醋酸ソーダを加へて蒸溜する。bp. 90~92°, n_D²⁰ 1.3922 収率 92%。

α-Bromo-iso-valeraldehyde-diethyl acetal (H). (I) の臭素化は攪拌器、温度計、及び点滴ロートを付した三ツロフラスコを dry-ice-acetone 浴中で温度を -20~-25° に冷却し、太陽燈で強く照射しつつ行つた。86g (1 mol) の iso-valeraldehyde (I) を 70 cc. の chloroform に溶し、フラスコ中に -25° 位に冷却しつつ、Br 52 cc. を chloroform 35 cc. に溶した溶液を滴下する。約15時間の後反応液の赤褐色が消失するから、650 cc. の absol. ethanol を -20° に保ちつつ滴下し、更に無水 CaCl₂ 100g を加へ密閉して50時間放置して acetal 化を完全に行ふ。chloroform 溶液を氷冷した 2 l の 10% 醋酸ソーダ溶液に攪拌注下し、有機層を分離し水洗乾燥する。chloroform を分溜して除いた残渣を、一度均熱した K₂CO₃ 上に減圧蒸溜すると bromoacetal は bp 88~90°/13 mm で溜出する。これを Widmer 精溜管を付して更に精溜すると bp. 89°/13 mm の溜分 160~194 g. を得る。n_D²⁰ 1.4632 収率 67~81%。

β-Methylcrotonaldehyde-diethylacetal (IV) Bromoacetal (H) 60 g (0.25 mol) を 120 g の KOH と 160~170 °C で攪拌しつつ N₂ 気流中に溶解する。約6時間の後、液層を分離し再び 120 g の KOH と処理する。この操作を 3 回くりかえした後、冷却して液層を分離し、固化した alkali を少量の水で溶かし、ether 抽出する。合せた ether 抽出物を乾燥し、ether を溜去し、新しく KOH の少量を加へ、N₂ 気流を通じつつ減圧蒸溜すると Br を含まない溜出物を得る。これを分溜して 163~165° の部分をとる。n_D²⁰ 1.4233, 収量 24 g (60%)。

β-Methylcrotonaldehyde (V). (IV) 75 g (0.45 mol) を 15 cc. の冷飽和酒石酸溶液と N₂ 気流中に激しく攪拌する。10分後に 250 cc. の氷冷した飽和 CaCl₂ 水溶液を徐々に加へ、分離してくる aldehyde 層を ether で数回抽出する (N₂ 気流中)。抽出液を合し CaCl₂ 水で洗ひ CaCl₂ 上に乾燥する。ether を溜去した後、精溜すると 62~63°/60 mm で溜出する。n_D²⁰ 1.4552 収量 22 g (58%) 常法により semicarbazone 及び 2, 4-dinitrophenylhydrazone を得た。

Semicarbazone mp. 221-222° (MeOH から)

| | N% |
|--|-------|
| found | 29.71 |
| C ₆ H ₁₁ ON ₃ calc. | 29.83 |

2, 4-Dinitrophenylhydrazone mp. 183~4°

| | C% | H% |
|---|-------|------|
| found | 49.81 | 4.59 |
| C ₁₁ H ₁₂ O ₄ N ₄ calc. | 50.00 | 4.54 |

Dimethyl-ethynyl-carbinol (VI). Org. Synth. (6) の方法に従ひ acetone と acetylene から合成した。bp. 103~107°. n_D²⁰ 1.4188 収率 25~30%, この際可成りの量の tetramethyl butyndiol (mp. 77~78°) が副生する。

Dimethyl-ethynyl-carbinoyl の Rupe 転位 (VI) を 80% 蟻酸と N₂ 気流中に加熱した後、蟻酸を減圧で溜去し、残渣を蒸溜したが、大部分は褐色の重合体で僅かに数滴の溜出物を得た。これは常法により semicarbazone (mp. 210~215°) を生ずるので carbonyl 化合物であることが判る。蟻酸の濃度、混合比、加熱時間等をいろいろ変へても carbonyl 化合物の収量は改善されなかつた。

β-Methyl crotonitrile (V). cyanoacetic acid (mp. 70°) 3g (0.5 mol) を acetone 35 g (0.6 mol) に溶かし氷冷攪拌しつつ 70 g の piperidine を滴下すると激しく発熱して、瞬時に縮合反応し iso-propylidencyano acetic acid (mp. 130°) を生成析出する。

| | C% | H% |
|--|-------|------|
| found | 57.19 | 5.77 |
| C ₆ H ₁₁ ON ₃ calc. | 57.59 | 5.59 |

mitrile を得るためには、iso-propylidencyanoacetic acid を分離することなく piperidine 溶液をそのまま、油浴中に 3時間 100~110° に加熱還流して脱炭酸を行ひ、冷後、酸洗滌によって piperidine を除き乾燥して蒸溜すると bp. 140~142° で (VII) が溜出する。n_D²⁰ 1.4330, 収量 33 g (80%), 稀硫酸で加水分解して mp. 66~67° の ββ-dimethylacrylic acid に誘導して確認した。

| | C% | H% |
|--|-------|------|
| found | 60.05 | 8.26 |
| C ₅ H ₈ O ₂ calc. | 60.00 | 8.06 |

別法として isobutylcyanhydrine (bp. 103~107°/22 mm. n_D²⁰ 1.4167) の P₂O₅ 脱水によっても得られたが、P₂O₅ の酸性による重合反応が起り、nitrile (VII) の収量は著しく劣る。

β-Methylcrotonitrile (VII) の LiAlH₄ 還元 Nitrile (VII) 20 g (0.25 mol) を 100 cc. の absol. ether に溶解し、dry-ice-acetone で -60°~-70° に冷却し攪拌しつつ、LiAlH₄ 2.7 g (0.07 mol) を absol. ether 90 cc. に溶かした溶液を約 20 分間に滴下する。滴下が終れば寒剤を除き少し温度を上げると、激しく発泡し始めるから、直ちに寒剤で再び冷却する。

1 2~1 時間攪拌しつゝ室温にまで温度を徐々に上げて行く。室温で更に 1~2 時間攪拌して反応を完結させ、再び冷却しつゝ 10% H_2SO_4 の水冷液を滴下して反応生成物を分解する。ether 抽出 (N_2 気流中) をくりかへし、洗滌乾燥し、ether を溜去した残液を蒸溜して methyl crotonaldehyde (V) を得た。このものは Fischer 法によって得たものと全く同一で、semicarbazone, 2,4-dinitrophenylhydrazone の mp も一致した。収量 6 g. (30%)

1-Dimethylacryloyl-1,2-dihydro-quinaldonitrile (K) の合成とその誘 H_2SO_4 分解蒸溜
Dimethylacryloyl chloride (VII) は、Org. Synth.⁶ の方法により mesityl oxide を hypochlorite 酸化して得た dimethyl acrylic acid (mp. 66~67°) を thionyl chloride で処理して合成した。bp. 84~5°/90 mm. n_D^{20} 1.4695. 新しく蒸溜した quinoline 70 g (0.54 mol) を -10° に冷却したものへ無水 H_2CN (液状) 10 g (0.4 mol) を注ぐ。次いで更に冷却攪拌しつゝ、dimethylacryloyl chloride (VII) 25 g (0.21 mol) を 75 cc. の absol. benzene にとかけたものを徐々に滴下する。滴下後密閉して 48 時間放置すれば quinoline hydrochloride の結晶が析出する。ether 600 cc. を加へ結晶と分ち、ether 溶液を水、稀 H_2SO_4 、水の順序に充分洗滌し、ether を溜去すると quinaldonitrile (K) が残る。これに 10 N- H_2SO_4 1 l を加へ、激しく N_2 気流を通じつゝ煮沸し、分解蒸溜すると、aldehyde は油状になって溜出する。約半量の溜出液を得るまで煮沸すればもはや油滴は溜出しなくなる。溜出液の油層を分離し水層を ether で数回抽出する。抽出液を合し、水で洗滌し、乾燥後 ether を溜去し、残液を減圧蒸溜 (N_2 気流中) すれば目的の methyl crotonaldehyde (V) が得られる。収量 5.4~7.2 g (30~40%)、このものは Fischer 法及び $LiAlH_4$ 還元法によって得られたものと全く同一物質である。蒸溜残渣は冷却すると固化し、もとの dimethyl acrylic acid として回収し得る。従つて H_2SO_4 分解の際 N_2 気流中で行つても猶幾分か酸化されてゐると考へられる。

文 献

- (1) this journal, 19, 35 (1954)
- (2) Ann. 494, 263 (1932)

- (3) Helv. 9, 672 (1926)
- (4) JACS, 73, 4047 (1951)
- (5) Soc. 1925, 1874
- (6) Ber. 38, 1610 (1905)
- (7) Bl. (iv) 3, 118 (1938)
- (8) Org. Synth. Coll. Vol. 2, 941
- (9) ibid. 23, 27.

Summary

Although Fischer and Ertel prepared β -methylcrotonaldehyde as early as 1932, this $\alpha\beta$ -unsaturated aldehyde has remained difficultly available. In order to supply starting material for further studies of our synthetic processes of chrysanthemumdicarboxylic acid and pyrethric acid, we have undertaken the development of improved methods for its preparation.

Both Rupe's rearrangement of dimethyl-ethynyl-carbinol by means of concentrated formic acid and Stephen's reduction of the corresponding nitrile with anhydrous stannous chloride in absolute ether solution saturated with dry hydrogen chloride have been proved to be unsuccessful for the preparation of this aldehyde.

$\beta\beta$ -Dimethylacrylonitrile, when reduced in chilled ether solution by means of the recently introduced reducing agent, lithium aluminum hydride, have yielded an intermediate metal-imide compound, which gave the corresponding aldehyde on acid hydrolysis.

Reissert modification for the preparation of quinaldinic acid has been proved to be satisfactory for this aldehyde. Anhydrous hydrogen cyanide was poured at -10° into freshly distilled quinoline and under further cooling, chloride of $\beta\beta$ -dimethylacrylic acid in benzene was added dropwise from a dropping funnel. After 48 hours' standing, quinoline hydrochloride was removed. The residual acyl-dihydroquinaldonitrile gave β -methylcrotonaldehyde on steam distillation with 10-N sulfuric acid in nitrogen atmosphere.