

obviously seen in lindane, a little in pyrethrins. In cases of *o*-dichlorobenzene, the ratio of pupation or emergence of the survived larvae was almost at the same level as the untreated controls, thus having no retarded lethal effects.

4) In the experiments applying lindane on the larvae, the effects were estimated to last into the pupal or adult stage, as their pupae were significantly smaller in size and the mortality of the adults within 5 to 9 days of emergence was markedly higher than in the controls. It was certified that the pupal skin did not retain enough lindane as to cause the death of the adults.

5) The 50% and 99% lethal concentration or

LC-50 and LC-99 of lindane calculated by Bliss's method showed marked differences by the time of observationship. Those were 1/11,713 and 1/3,667 in observations 48 hours after the treatment, and were 1/72,202 and 1/12,204 8 days after the emergence respectively, thus attaining up to 6.2 times in LC-50 and 3.3 times in LC-99.

6) Through these experiments, it was emphasized that the analytical observations on the mode of actions of different insecticides on fly larvae should be taken into consideration to estimate their efficacies, especially on the retarded lethal effects seen in certain chemicals like lindane.

Studies on Synthetic Pyrethroids. Part VII. Reduction of Chrysanthemum Carboxylic Acids by Lithium Aluminum Hydride. Yuzo INOUE and Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Nov. 10, 1955. *Botyu Kagaku*, 20, 149, 1955. (with English résumé p.153)

24. 合成ピレスロイドに関する研究 (第VII報) Lithium Aluminum Hydride による菊酸の還元生成物に就いて 井上雄三・大野 稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 30. 11. 10. 受理

第一菊酸, 第二菊酸の methyl ester を  $\text{LiAlH}_4$  で還元すると相当する一價及び二價の primary alcohol を得る。著者等はこれらを夫々 *Chrysanthemol* 及び *Chrysamphiol* と名付けた。これらは接触還元によつて 1 mole の水素を吸収し, オゾン酸化によつて 3-hydroxymethyl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carboxylic acid を生じ, 又直接  $\text{KMnO}_4$  で酸化すると (-)-*trans*-caronic acid を与へる。*Chrysamphiol* がもとの第二菊酸とは異り, 水素を吸収し又臭素をも附加することは注目すべきことで, この化合物は第二菊酸の二重結合の幾何構造を直接天然物から有機化学的手法によつて証明する有用な手がかりとなる key compound とみなされる。*Dihydrochrysamphiol* は  $\text{KMnO}_4$  酸化によつて, 今迄得られなかつた *dihydrochrysanthemum dicarboxylic acid* を生ずる。

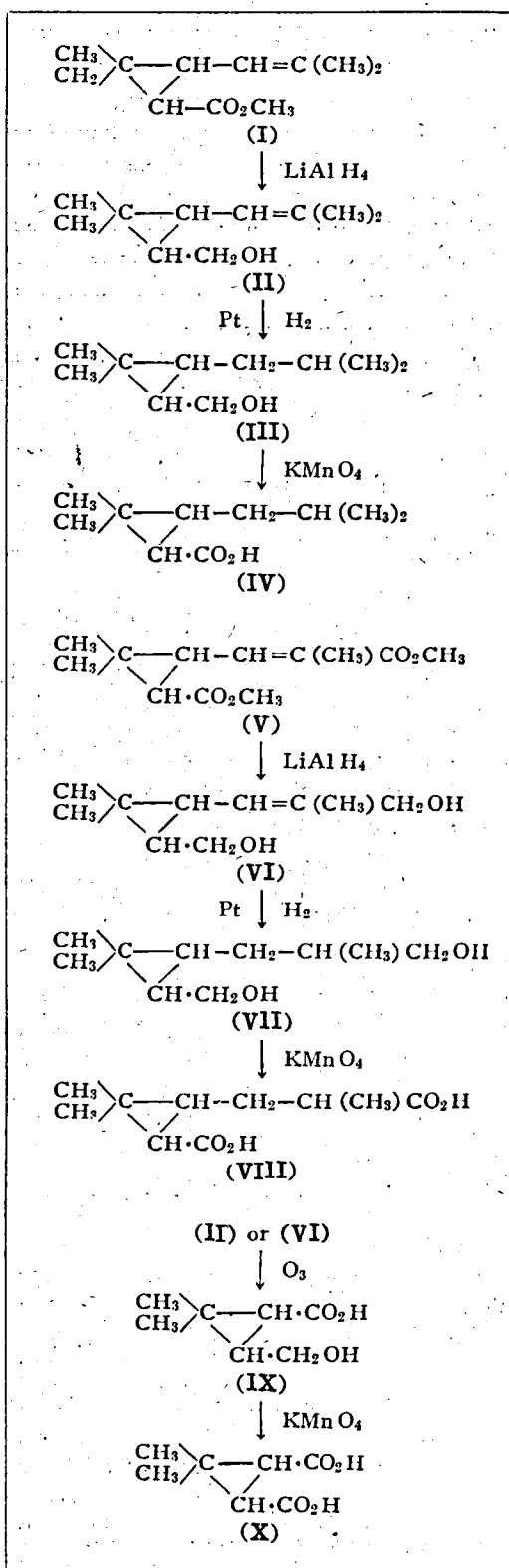
著者等はさきに報告<sup>(1)</sup>したように著者等の合成法によつて第二菊酸の *racemi* 体の合成に成功し, その側鎖の二重結合の幾何構造が *trans* であることからそれまで不明であつた天然第二菊酸の二重結合を *trans-configuration* であると結論したが天然酸自体からの証明も又ゆるがせにできない。ところが天然第二菊酸の側鎖二重結合は極めて特異的でオゾン酸化以外には不飽和性を示さず例へば接触還元で水素を吸収せず又臭素をも附加しないことは古く 1924年 Staudinger, Ruzicka の研究<sup>(2)</sup>時代から知られてゐる。従つて天然第二菊酸からしてこの幾何構造を解明する有機化学的な手がかりは全くないので, 爾来30年間これに関す

る研究は皆無であつた。著者等は前報<sup>(1)</sup>で触れたように第二菊酸 ester を  $\text{LiAlH}_4$  で還元すると相当する二價の primary alcohol が得られ, このものはもとの第二菊酸とは異り容易に接触還元され又臭素も瞬時に附加することを知つた。従つてこの化合物は第二菊酸側鎖の二重結合の有機化学的手法による *configuration* 決定に極めて有用な手がかりを与える key compound である。本報では  $\text{LiAlH}_4$  による菊酸の還元生成物更にこれらから誘導される種々の興味ある新化合物に就いて述べる。

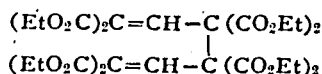
第一菊酸, 第二菊酸の methylester を Nystrom<sup>(3)</sup>, Schwarzkopf<sup>(4)</sup> の操作法に準じ所要量の  $\text{LiAlH}_4$

で還元すると一価及び二価の primary alcohol を得る。著者等はこれらを夫々 *chrysanthemol* 及び *chrysanthioliol* と名付けた。 $\alpha$ -炭素原子が不斉炭素であるような光学活性の ester (この場合では cyclopropane の 1 位炭素がこれに当る) は  $\text{LiAlH}_4$  還元によつて racemi 化しない<sup>6)</sup> し、又二重結合の *stereomutation* 或は部分還元が起るのは芳香族化合物の特異構造のものに限られ<sup>6)</sup> 脂肪族化合物では極端に強烈な反応条件が必要以上の長時間加熱の場合にのみ稀に飽和化合物を生成する 2 例が報告されてゐる<sup>7)</sup>。著者等がこゝに得た II 及び VI はいづれも右旋性で、Pt 触媒で速かに 1 mole の水素を吸収し dihydro 化合物 III 及び VII を与へ、オゾン酸化によつて 3-hydroxymethyl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carboxylic acid (IX) を与へ、直接 II, VI から又 IX から  $\text{KMnO}_4$  酸化によつて (-)-*trans*-aconic acid (X) を与へる。従つて II, VI の不斉炭素原子は racemi 化されてゐず、側鎖の二重結合も変化してゐないことが判る。特に VI に於ては二重結合の幾何構造に *stereomutation* は起らずもとの第二菊酸の *configuration* をそのまま保持してゐるとみなしてよい。IR の band  $845\text{cm}^{-1}$  (II),  $869\text{cm}^{-1}$  (VI) は  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$  の、又  $1640\text{cm}^{-1}$  (II),  $1613\text{cm}^{-1}$  (VI) は  $\text{C}=\text{C}$  の *stretching* を示し水素化して生じた III 及び VII ではいづれもこれらの band の消失してゐることは以上の見解とよく一致する。II, IV はともに極めて粘稠な液体でそれら自体の分析は行はなかつたが、精溜試料に就いて分子屈折を測定して純度の指標とした。Cyclopropane 環の  $R_D$  値は Jeffery<sup>8)</sup> によれば 0.614 なる値が与へられてゐるがこれには carbalkoxy 基などの共軛がないといふ仮定を含む。この値を用ひて算出した  $R_D$  (Calc.) と実測値とは 0.57 (II), 0.53 (IV) の *exaltation* を示し cyclopropane と二重結合との共軛を証明する。水素化された III 及び VII の  $R_D$  (obs.) は *exaltation* が認め得べきオーダーの値を示さないことは Jeffery の cyclopropane 環に与へた値が妥当であることの証明でもある。又 cyclopropane と二重結合との共軛による *exaltation* は Kierstead<sup>9)</sup> が ethyl cyclopropane-1,1-dicarboxylate, vinylcyclopropane に就いて報告した *exaltation* の値 0.60 0.55 とよく一致し、共軛二重結合の *exaltation* 0.6 に近いことがわかる。

II, VI の 1 mole 水添によつて生成した III 及び VII はもはや臭素に対して飽和である。IR は  $1017\text{cm}^{-1}$  (III),  $1020\text{cm}^{-1}$  (VII) に吸収を示し cyclopropane 環<sup>10)</sup> の存在を証明し、 $R_D$  もこれと一致する。II の接触還元で III が生ずるのはもとの



第一菊酸の挙動から何等異とするに足りないが VI がもとの第二菊酸とは異り普通の接触還元条件のもとで容易に水素を吸収し又臭素をも附加するようになったのは極めて注目すべきことである。多環縮合化合物に於て分子の中央に含まれる二重結合が水素を吸収しないことが多くあり、これは立体障りによるとされるが第二菊酸の如き簡単な脂肪族二重結合がオゾン酸化以外には不飽和性を示さないのは立体障りによるとは考へられず極めて稀とみなすべきである。脂肪族二重結合でオゾン酸化以外に不飽和性を示さない例は、dimethylmaleic anhydride と下の化合物を挙げ得るのみである。



従つて VI が水素を吸収する事実と上の文献例から考へれば第二菊酸の二重結合が不活性である理由は、二重結合に直接陰性基が置換してゐること、 $\text{C}=\text{C}$ , cyclopropane,  $\text{CO}_2\text{H}$  が互に共軛した強固な電子系を形成し就中 cyclopropane の共軛が重要な役割を果たしてゐるためと考へられる。LiAlH<sub>4</sub> 還元で *electro negativity* を除き上記の多共軛系を単純な vinylcyclopropane 系とすると初めて普通の  $\text{C}=\text{C}$  の不飽和の性質を露呈するに至る。Cyclopropane 化合物を接触還元して脂肪族飽和化合物とするには二重結合の場合よりも遙かに強烈な反応条件が必要とされてゐる<sup>(11)</sup> が文献に報告された cyclopropane 化合物の接触還元の際の挙動は必ずしも一様ではない。Ethyl cyclopropan-1,1-dicarboxylate, cyclopropan-1,1,2-tricarboxylic acid は全然変化せず、sabinene,  $\alpha$ -, 及び  $\beta$ -thujene は Pt 触媒で thujane を与へ<sup>(12)</sup> sabinol は thujyl alcohol を与へる<sup>(13)</sup>。以上は第一菊酸, II, VI\* などと同様に二重結合は飽和されるが cyclopropane の開裂は起らない部類である。一方これに反し、sabinene, sabinyl acetate は Pd-BaSO<sub>4</sub> で cyclopropane の還元的開裂が起り、二重結合は飽和されないで分子内転位を起す。vinylcyclopropane は Raney Ni の存在で ethylcyclopropane と *n*-pentane との混合物を生成する<sup>(14)</sup> し、Kierstead<sup>(9)</sup> は菊酸によく似た構造の ethyl 2-vinylcyclopropan-1,1-dicarboxylate が Pt で還元的開裂し ethyl *n*-butylmalonate を生成することを報告してゐる。後者の2例では還元的第一階梯が共軛二重結

\* di-hydrochrysamphiol の前溜に低沸点の溜分が少量生成することが認められたが、これは cyclopropane 環の還元的開裂による acyclic の飽和化合物と思はれる。接触還元条件を変へて研討を加へつゝあるので別に報告する予定である。

合の 1,4-addition と同様の機構によつて進むものと考へられる。Cyclopropane 環が他の chromophore と共軛しその結果として起る chromophore との電子的相互作用は cyclopropane の  $\text{C}-\text{C}$  結合に於ける電子が普通の  $\sigma$  電子よりも弱く結合されてゐる事実によるもので所謂 *unlocalised  $\pi$  electrons* のような特徴を呈するのであらうが、第一菊酸、第二菊酸などの cyclopropane 化合物の接触還元に対するかかる安定性は十分に説明が出来ない。

Dihydrochrysanthemol (III) を KMnO<sub>4</sub> 酸化すれば dihydrochrysanthemic acid (IV) を生成する。この酸はさきに Staudinger 等<sup>(2)</sup> が第一菊酸の接触還元 (Pt) によつて得たものと同一の bp. 及び amide を与へる。LaForge 等<sup>(11)</sup> が pyrethrin 類の一定量法として提案した "Hydrogenolysis method" によつて、即ち Pd-BaSO<sub>4</sub> 存在のもとで 20 lb. の圧力を加へて pyrethrin 類を水添した際得られたものもこれと同一物と思はれる。

Dihydrochrysamphiol からは同様に KMnO<sub>4</sub> 酸化すれば文献未報告の dihydrochrysanthemum-dicarboxylic acid (VIII) が得られる。

LaForge 等<sup>(11)</sup> は濃厚 pyrethrin II 類の加圧水添 (Hydrogenolysis method) によつて最初には第二菊酸の monomethylester 即ち pyrethric acid を得たと報告したが後に至つて<sup>(15)</sup>、dihydropyrethric acid であると記述してゐるが、彼等はこれを単に滴定によつて当量を決定してゐるのみで他の確認を行つてゐないので、彼等の断定にはにわかに信を置き難い。

Pyrethrin 類の酸成分として第一菊酸の二重結合は殺虫性に不可欠の必須条件の一つに挙げられてゐるが<sup>(16)</sup> 第二菊酸側鎖の飽和の殺虫性に対する影響に就ては現在迄 dihydro 酸が得られなかつたので未だ確認されてゐない。従つて著者等の得た新しい dihydro 第二菊酸は殺虫性と構造との関係に興味ある化合物である。又 chrysamphiol は上にも述べたように二重結合に臭素の附加が起るので第二菊酸側鎖の幾何構造を天然酸から直接に有機化学的に証明する上に重要な意義を持つ化合物である。

LiAlH<sub>4</sub> を用ふれば天然酸の外に合成で得られる第一菊酸、第二菊酸の各光学、幾何異性体或は関連化合物例へば hydroxy acids, lactone などからも夫々相当する alcohol 類が期待され、これらの -CH<sub>2</sub>OH は -COOH よりも容易に他の反応性に富む官能基に変化させることが出来、昇級法によつて炭素鎖の延長も可能であるから極めて広汎な同族体を得る手段となる。さきに著者等の一人は<sup>(17)</sup> 合成によつて得られた pyrethroids の各光学、幾何異性体間の相対的殺虫性と立体構造との関連性を論じ平面構造上の必須条件

の外に酸成分に於ては cyclopropane 環の 1 位及び 2 位の不斉炭素原子の立体配置と cyclopentenolone 成分では 4 位の不斉炭素原子に関する立体配置とによつて規制される pyrethroid 分子全体としての空間的に占める分子形が殺虫性との間に根本的な関連性をもつことを示唆したが、cyclopropane 1 位炭素と cyclopentenolone 4 位炭素原子とを結ぶ ester 結合がこの場合分子の形に可成りの変化を与へ得るから今回著者等の得た chrysanthemol 或は chrysamphiol を用ひて ester 結合の代りに ether 結合をもつて両成分を結ぶか或は又 II, VI の昇級によつて得られるべき homo acids ( $-\text{CH}_2-$  の多い同族酸) と ester 化した場合、これらの新しい結合の分子全体の形に与へる影響と殺虫性の変化とは極めて興味があると思はれる。

これらに就いては chrysamphiol からする configuration の証明とともに現在研究を進めてゐるので将来報告するであろう。

実 験

Mp. 及び bp. は補正しなかつた。IR 吸収は Nujol mull として Perkin Elmer double beam spectrophotometer で行つた。旋光度は ethanol 溶液として測定した。微量元素分析は三井研究室分析室を煩はした、記して感謝の意を表す。

**Chrysanthemol, (+)-trans-3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclopropyl-1-carbinol. (II)**

$\text{LiAlH}_4$  2.3g. (0.06 mole) を 250 ml. の absol. ether に溶解し、 $-50^\circ$  位に冷却したものへ中へ天然第一菊酸の methyl ester (bp.  $86\sim 7^\circ/10\text{mm.}$ ) 20g. (0.11 mole) を 300 ml. の ether に溶かした溶液を攪拌下に徐々に滴下する。滴下終了後も  $-30^\circ$  位に保ちつゝ更に約 30 min.  $\sim 1\text{hr.}$  攪拌をつゞける。過剰の  $\text{LiAlH}_4$  を少量の水を極めて注意して滴下して分解し、次いで 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  約 180 ml. を加へて加水分解する。反応混合物が室温になるまで放置したのち ether 層を分ち水層を ether で抽出し合した ether 溶液を水で洗滌し ether を溜去する。残渣を 1% methanolic KOH で処理し未反応の ester を除去し、methanol を溜去した残渣を再び ether にとり、水、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , alkali で洗滌し乾燥後 ether を溜去し残留物を減圧蒸溜すれば無色粘潤な chrysanthemol を得る。收率 85 $\sim$ 90%, bp.  $73\sim 4^\circ/1\text{mm.}$ ,  $53^\circ/0.04\text{mm.}$ ;  $n_D^{20}$  1.4730;  $D_4^{20}$  0.8884,  $R_D(\text{obs.})$  48.69,  $R_D(\text{calc.})^*$  48.12,  $|\text{Exaltation}|$  0.57;  $[\alpha]_D = +31.9^\circ$  ( $c=1.06$ ,

\* 分子屈折の計算には Vogel, Jeffery<sup>(13)</sup> の数値を用ひた。

$l=1$ ) IR-spectrum (Nujol).  $\text{cm}^{-1}$ ,

3320, 2900, 1640, 1445, 1375, 1153, 1117, 1017, 962, 845

3,5-dinitrobenzoate mp.  $73^\circ$  (Found C, 58.32, H, 5.77; Calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ : C, 58.61, H 5.78)

**Dihydrochrysanthemol, trans-3-isobutyl-2,2-dimethylcyclopropyl-1-carbinol. (III)**

Chrysanthemol 5g. (0.032 mole) を 30 ml. の ethanol に溶かし 0.1g の Pt 触媒を加へて水素化すると 755 ml ( $23^\circ$ ) の  $\text{H}_2$  を吸収し (II に対して 0.97 mole に相当する) 触媒、溶媒を除いて蒸溜すれば定量的收率で III を得る。bp.  $67.5\sim 68.5^\circ/1\text{mm.}$ ,  $n_D^{20}$  1.4415,  $D_4^{20}$  0.8515,  $R_D(\text{obs.})$  48.51,  $R_D(\text{calc.})$  48.60,  $[\alpha]_D = +20.0^\circ$  ( $c=1.49$ ,  $l=1$ ), 3,5-dinitrobenzoate mp.  $76^\circ$  (Found. C, 58.34, H, 6.29; Calcd. for  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ : C, 58.27, H, 6.33)

**trans-Dihydrochrysanthemic acid (IV)**

Dihydrochrysanthemol 3g. (0.02 mole) を 5% KOH 15 ml. に懸垂し (dioxane を加へて溶かしてもよい) 氷冷攪拌しつゝ 1%  $\text{KMnO}_4$  溶液 210 ml. (0.013 mole) を徐々に滴下して酸化する。反応液は直ちに暗緑色に變じ更に褪色して褐色の  $\text{MnO}_2$  を析出するに至る。滴下終了後更に數時間攪拌をつゞける。 $\text{MnO}_2$  を濾別し水でよく洗ふ。濾液及び洗液を合し少量の ether で中性物質を除いた後温浴上に容量が約 50 ml. 位になるまで濃縮する。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  で酸性にし ether 抽出し、減圧蒸溜すれば dihydrochrysanthemic acid を得る。bp.  $124\sim 5^\circ/9\text{mm.}$  (Staudinger<sup>(2)</sup> bp.  $124\sim 6^\circ/10\text{mm.}$  La Forge<sup>(14)</sup> bp.  $98^\circ/0.35\text{mm.}$ )  $n_D^{20}$  1.4500,  $D_4^{20}$  0.8918  $R_D(\text{obs.})$  48.60  $R_D(\text{calc.})$  48.64,  $[\alpha]_D = -20.4^\circ$ , equiv. Found 170.6 calcd. 170.2, 收率 65 $\sim$ 70%, Amide. mp.  $132\sim 3^\circ$  (Staudiger<sup>(2)</sup>, mp.  $132\sim 132.5^\circ$ ) (Found C, 70.75, H, 11.28, Calcd. for  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$ : C, 70.96 H, 11.32) *p*-phenylphenacyl ester mp.  $75\sim 6^\circ$  (Found C, 79.03, H, 7.60, Calcd. for  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_3$ : C, 79.09, H, 7.74)

**Chrysamphiol, trans-3-(2'-hydroxymethylpropenyl)-2,2-dimethylcyclopropyl-1-carbinol (VI)**

天然第二菊酸の dimethylester (bp.  $149^\circ/16\text{mm.}$ ) 10g. (0.04 mole) を上述と同一操作によつて  $\text{LiAlH}_4$  (1.7g, 0.04 mole) で還元すると chrysamphiol 6.8g (88%) を得る。bp.  $128\sim 9^\circ/1\text{mm.}$ ,  $98\sim 9^\circ/0.04\text{mm.}$   $n_D^{20}$  1.5002,  $D_4^{20}$  0.9976,  $R_D(\text{obs.})$  50.17,  $R_D(\text{calc.})$  49.64 *Exaltation* 0.53,  $[\alpha]_D = +38.8^\circ$  ( $c=1.03$ ,  $l=1$ ),

IR-spectrum (Nujol) の吸収 ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3320, 2910, 1668, 1613, 1454, 1378, 1120, 1065, 1013, 967, 869.

Di-3,5-dinitrobenzoate mp. 69~70° (Found C, 51.68, H, 3.81, Calcd. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{N}_4$ : C, 51.59, H, 3.97)

オゾン酸化—Chrysamphiol (1.0 g) を chloroform に懸垂し氷冷下に  $\text{O}_3$  を通じて酸化する。Chloroform を減圧下に溜去し残った ozonide に少量の水を加えて温浴上に約10分間加温して分解し生成した酸を alkali にとり, ether で洗ひ中性物質を除いた後, 鉍酸を加えて酸を再び遊離させ ether で連続抽出する。Ether 溶液を充分に洗滌し, 乾燥後 ether を完全に除去すれば *trans*-3-hydroxymethyl-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylic acid (IX) を 0.51 g. (61%) 得る。 $n_D^{20}$  1.467, equiv. Found. 146.6, calcd. 144.2, *p*-phenylphenacylester mp. 93~95° (Found C, 74.71, H, 6.22, Calcd. for  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4$ : C, 74.53, H, 6.55) この酸は chrysanthemol から同様に酸化によつて得られ, 更に alkali 性で  $\text{KMnO}_4$  酸化すれば (-)-*trans*-caronic acid mp. 210° (混融) を生ずる。

Dihydrochrysamphiol, *trans*-3-(2'-hydroxymethylpropyl)-2,2-dimethylcyclopropyl-1-carbinol (VII)

Chrysamphiol 3.6 g. (0.02 mole) を methanol 中で常法により Pt 触媒で還元し 0.98 mole に相当する  $\text{H}_2$  を吸収させた後蒸溜によつて dihydrochrysamphiol を得た。bp, 113~114°/2mm,  $n_D^{20}$  1.4620,  $D_4^{20}$  0.9435,  $R_D(\text{obs.})$  50.18,  $R_D(\text{calc.})$  50.12, 收率 80%, IR (Nujol) の吸収は次の如くである ( $\text{cm}^{-1}$ ). 3320, 2910, 1710, 1460, 1378, 1170, 1126, 1020.

Dihydrochrysanthemum-dicarboxylic acid (VIII)

IV と同様に dihydrochrysamphiol を  $\text{KMnO}_4$  で酸化して得られる。 $n_D^{20}$  1.4646,  $D_4^{20}$  1.0821,  $R_D(\text{obs.})$  51.09  $R_D(\text{calc.})$  50.18,  $[\alpha]_D = -22.9^\circ$  ( $c = 1.09$ ,  $l = 1$ ), equiv. Found. 102.5 calcd. 100.1, di-*p*-phenylphenacylester mp. 84~5° (Found. C, 77.15, H, 6.20, Calcd. for  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_6$ : C, 77.53, H, 6.16)

IR (Nujol) の吸収は次の如くである。

2900, 2630, 1680, 1470, 1380, 1280, 1220, 1110, 1020,

本研究は武居教授の指導のもとに行つたもので, ことに深甚の謝意を表す。

Résumé

Reduction of naturally derived chrysanthemum

carboxylic acids by the action of lithium aluminum hydride gives mono- and divalent primary alcohols respectively. Monovalent alcohol obtained from chrysanthemic acid is named *chrysanthemol* and divalent alcohol from chrysanthemum-dicarboxylic acid *chrysamphiol*. Both alcohols absorb hydrogen upon catalytic hydrogenation over a platinum catalyst to give corresponding dihydro-compounds, and add bromine. Ozonolysis of these two alcohols gives 3-hydroxymethyl-2,2-dimethylcyclopropan-1-carboxylic acid, which yields (-)-caronic acid with alkaline permanganate.

It is remarkable that chrysamphiol absorbs hydrogen and bromine in contrast with the inertness of the original chrysanthemum-dicarboxylic acid. Thus, this is regarded as a key-compound to determine the geometrical configuration of double bond in side chain of chrysanthemum-dicarboxylic acid by chemical processes employing the natural acid itself.

Dihydrochrysamphiol gives dihydrochrysanthemum-dicarboxylic acid by permanganate oxidation, which is of biological interest.

文 献

- 1) Inouye; Bl. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. **33**, 75 (1955); Botyu Kagaku, **20**, 102 (1955)
- 2) Staudinger, Ruzicka; Helv., **7**, 201 (1924)
- 3) Nystrom; J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1197 (1947)
- 4) Schwarzkopf; Helv., **32**, 443 (1949)
- 5) Karrer; Helv., **31**, 1617 (1948)
- 6) Karrer; Helv., **32**, 1692 (1949); Allen; J. Amer. Chem. Soc., **71**, 2683 (1949); Hamlin, *ibid.* **71**, 2210; Julian; *ibid.* **71**, 3206 (1949)
- 7) Hochstein; J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3484 (1948); Uffer; *ibid.* **71**, 4140 (1948)
- 8) Jeffery; J. Chem. Soc., **1948**, 1804
- 9) Kierstead; *ibid.* **1952**, 3612
- 10) Volkenburgh; J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3595, Defer; *ibid.* **71**, 2483 (1949); Slabey; *ibid.* **74**, 4930 (1950); Marrison. J. Chem. Soc., **1951**, 1614
- 11) Shortridge; J. Amer. Chem. Soc., **70**, 946 (1948)
- 12) Tschugaev; Compt. rend., **151**, 1058 (1910), Richter; Ber., **64**, 876 (1931)

- 13) Short; J. Chem. Soc., 1939, 1040  
 14) LaForge; J. Org. Chem., 2, 54. Soap, 17, 95 (1941), 19, 100 (1943)  
 15) LaForge; J. Org. Chem., 12, 199 (1947)  
 16) Elliot; Pyrethrum Post, 2, No.3, 18 (1951)  
 17) Ohno; Lecture read before the 55th Semi-annual Meeting of Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. (Jun. 11th. 1955)  
 18) Vogel; J. Chem. Soc., 1946, 133, *ibid.* 1948 624, 658, 1804

## 綜 説

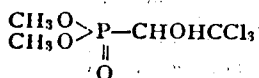
A New Insecticide "Dipterex". Masayuki HAMADA, *Botyu-Kagaku* 20, 156(1955)

### 25. 新殺虫剤 dipterex について。

浜田昌之

最近の含磷殺虫剤の研究は主として哺乳動物に対する毒性が少く而も殺虫作用の強い化合物の探究に向けられている。この傾向の現われの一つとして既に malathion, chlorthion 等が発見され実用に供されているわけであるが、更に最近 dipterex が発見され一部で試用されつつある。

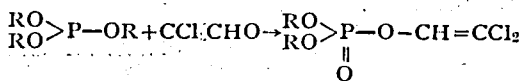
Dipterex は 1952年に Bayer L 13/59 と呼ばれた



化合物で化学構造は O, O-dimethyl 1-hydroxy-2,2,2-trichloroethylphosphonate

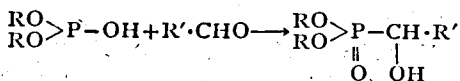
で哺乳動物に対する毒性が比較的少くイエバエの駆除、或いは家畜用等に特に有効と云われている。

合成: Chloral と trialkyl phosphite の縮合によって O, O-dialkyl O-(2,2-dichloroethenyl)-phosphate が得られることが知られているが、こゝに得ら



れる phosphate 類は何れも強い殺虫作用を有すると共に哺乳動物に対する毒性も強い<sup>(1,2)</sup>。

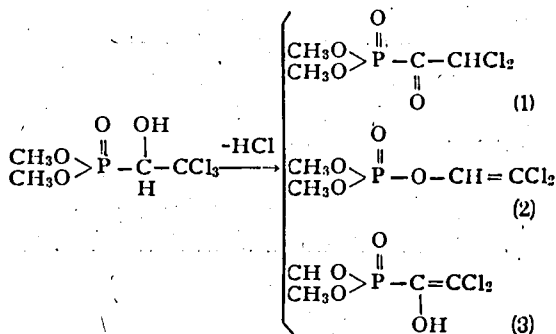
一方 chloral と dimethyl phosphite が縮合した場合は上の反応と全く異り O, O-dimethyl 1-hydroxy-2,2,2-trichlorophosphonate が得られる<sup>(3)</sup>。既に dialkyl phosphite と aldehyde 又は ketone との



反応に関しては Abramov<sup>(4)</sup> 及び Field<sup>(5)</sup> の研究があり前者はリチウム又はナトリウムメチラートを、後者は trimethylamine を縮合触媒としている。更に Craig 等<sup>(6)</sup> は chloral 又は butylchloral と phosphite ester 類特に thiocynoalkyl ester との縮合により殺虫性化合物を得る特許を得ている。更に Bar-

thel 等<sup>(7)</sup> によると aldehyde が chloral の場合は触媒が不要で単に dialkyl phosphite と混ざると発熱しながら反応し反応後の精製が容易であると云われる。

性質: Dipterex は水溶性の固体(純品は mp. 78—80°) で分子量測定によると 2分子状態にあると云われる<sup>(8)</sup>。水溶液は室温では比較的安定であるがアルカリ溶液では極めて興味深い転位を起す<sup>(9)</sup>。即ち弱アルカリ水溶液で処理すると 1モルの塩酸を脱離しその結果殆ど水に不溶の物質を生ずる。このものについては次の3つの構造式が考えられる。



そこで沸点、比重、屈折率等の物理恒数の測定及び赤外吸収スペクトルの検討の結果から(2)の構造式が正しいことが判明した。この転位は phosphonate が phosphate に転位する最初の例で理論的にも興味深い。

哺乳動物に対する毒性: Dipterex は含磷殺虫剤の中では比較的毒性の少ない化合物で動物試験の結果は次のようである。即ち鼠に径口投与した場合の LD<sub>50</sub> は 450mg/kg であり、腹腔内注射の場合の LD<sub>50</sub> は鼠、モルモット、ハツカ鼠の場合夫々 225, 300, 500mg/kg であり、又皮下注射ではハツカ鼠の場合 LD<sub>50</sub> が 400 mg/kg であつた。これに比較して TEPP, Parathion は鼠に対する腹腔内注射の場合に LD<sub>50</sub> は夫々 0.85, 4 mg/kg であり、dipterex をアルカリ処理して得た脱塩酸生成物では鼠に径口投与した場合に、