

$$y = 0.29520 + 0.2268X - 0.00368X^2$$

の式をもつてしめされることをした。

VI. 引用文献

- (1) Bliss, C.I. : Ann. Entomol. Soc. Am., 33, 721~766 (1940).
- (2) Bliss, C.I. and R.L. Beard : Ann. Entomol. Soc. Am., 47, 388~92 (1954)
- (3) Dyar, H.G. : Psyche, 5, 420~2 (1890).
- (4) Gaines, J.C. and F.L. Campbell : Ann. Entomol. Soc. Am., 28, 445~61 (1935).
- (5) 平田貞雄 : 応用昆虫 11, 63~5 (1955).
- (6) 長沢純夫 : 防虫科学 20, 70~3 (1955).
- (7) 長沢純夫 : 応用昆虫 (印刷中)
- (8) 三田久男 : 応用昆虫 11, 59~62 (1955).

Résumé

Recently, some notes on the growth of head capsule between instars in larvae of the cabbage armyworm, *Barathra brassicae* L., were presented by Santa⁽⁶⁾ and Hirata⁽⁶⁾ simultaneously. In the

present paper, the writer described the result studied on the growth of head capsule between instars using the figures of successive measurements on the thirty individuals of the second blood. The larvae were reared on leaves of the Komatsuna (a horticultural variety of *Brassica campestris* L.) under the condition of ca 25°C and ca 89% relative humidity. From the day of hatching the largest width of head capsule of each larva was measured once a day with an ocular micrometer (Table 1). The result of analysis of variance showed the significance in the mean square for the average curvature (Table 2). It is considered that the Gaines and Campbell's formula⁽⁴⁾ is more applicable than Dyar's formula⁽³⁾ to express the relation between log-width (mm) + 1 of the head capsule y and instar number X of the present data. The equation computed is as follows: $y = 0.29520 + 0.22684X - 0.00368X^2$.

Studies on Synthetic Pyrethroids. Part VI. Synthesis of Geometrical Isomers of Chrysantemum Dicarboxylic Acid. (Supplement) Mechanism of Addition of Ethyl Diazoacetate to Ethyl $\alpha\delta$ -Dimethylsorbate. Yuzo INOUE and Minoru OIHO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Oct. 31, 1955. *Botyu Kagaku*, 20, 136, 1955. (with English résumé p. 139)

22. 合成ピレスロイドに関する研究(第VI報)。第二菊酸の合成(補遺)。チアゾ醋酸エチルのデメチルソルビン酸エステルへの附加反応機構* 井上雄三・大野 稔(京都大学化学研究所 武居研究室) 30. 10. 31. 受理

前報に述べた著者の第二菊酸合成経路のうち ethyl diazoacetate の ethyl $\alpha\delta$ -dimethyl sorbate への附加反応機構は ethoxycarbonylmethylene radical 機構によるよりは Δ^1 pyrazolinecarboxylic ester を中間体としてその段階的分解の過程を考へるのがより合理的である。この機構によれば著者等の実験結果即ち2種の幾何異性第二菊酸及び acyclic 構造異性体の生成を合理的に説明し得るのみならず Harper 等の報告した diazoacetate 附加反応中に ethylene 化合物の側に *inversion* の起つた cyclopropane 化合物類の生成をも満足に説明することが出来る。

既に報告⁽⁴⁾したように著者等は ethyl $\alpha\delta$ -dimethylsorbate (I) に ethyl diazoacetate (II) を反応させて第二菊酸の幾何異性体2種 (mp. 208° 酸及び mp. 209° 酸) と構造異性体1種 (III) (mp. 186° 酸) との合成に成功し、それぞれの化学構造と幾何構造とを決定した。これらのうち mp. 208° 酸が (±)-*trans*-3-(*trans*-2'-carboxy-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylic acid で天然第二菊酸の

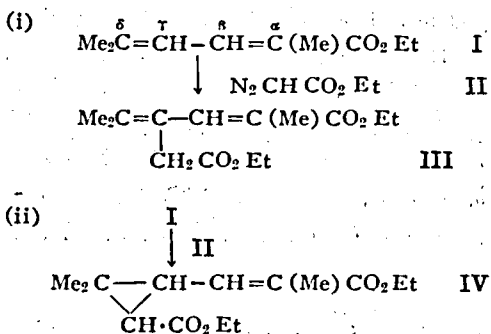
racemi 体であることを証明したと同時にこの合成によつてそれまで不明であつた天然第二菊酸の側鎖の二重結合の幾何構造が *trans* configuration をとることを明らかにし得た。

この附加反応の階程に於て sorbate (I) の $\alpha\beta$ -及び $\gamma\delta$ -ethylene 結合のうち diazoacetate の附加は $\gamma\delta$

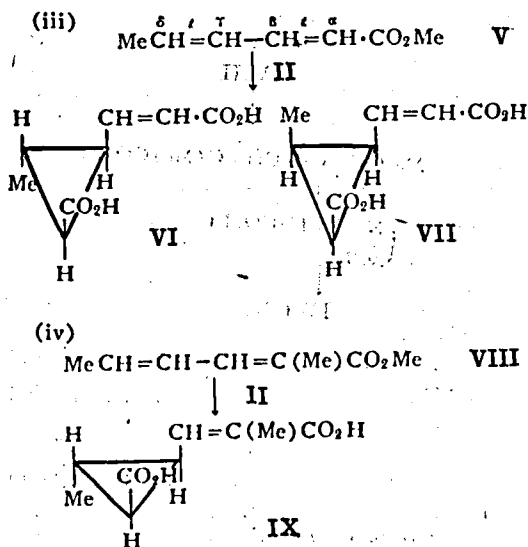
* 日本農薬化学会関西支部第122回例会(昭和30年7月)で講演した。

に選択的に起ることは前報で述べたように理論的考察によつて予想し実験によつてこれを実証した。

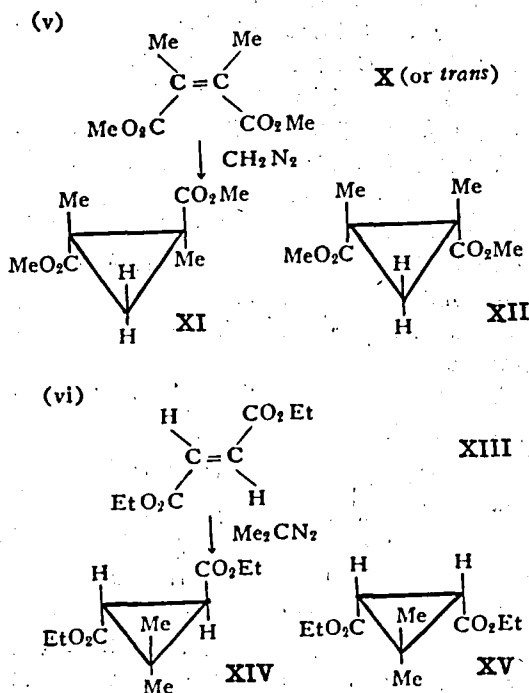
脂肪族ジアゾ化合物の附加反応機構に就いては諸説あり現在では遊離基機構⁽⁴⁾が支持されてゐる。然し乍ら著者等の上記附加反応では反応条件によつては所期の cyclopropane 化合物即ち合成第二菊酸異性体の外に acyclic 構造異性体も生成することが明らかとなつた。



又同様に Harper 等⁽⁵⁾は methyl sorbate (*trans-trans*) (V) に diazoacetate (II) を附加させて ($\gamma\delta$ -ethylene 結合に反応する) cyclopropane 酸 (VI mp. 184° 及び VII mp. 165°) を分離した。然もこの際 sorbate (V) の側の ethylene 結合のうち附加の起つた $\gamma\delta$ -ethylene 結合に関して幾何構造に *inversion* の起つたものに相当する cyclopropane 化合物 (VII) の生成を指摘した。Methyl α -methylsorbate (VIII) に就いても同様の反応を行つてゐるがこれからは附加生成酸を結晶として単離せず分解によつて IX の生成を確認してゐる。



脂肪族ジアゾ化合物の附加反応中に ethylene 化合物のかわりに *inversion* の起つた実験例は文献^(4,6)にも報告されてゐる。



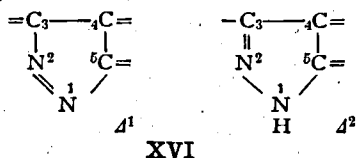
Diazoacetate 或は diazomethanes が先づ N₂ を放出分解して生ずる遊離の alkoxy carbonylmethylene radical 或は methylene radical が ethylene 結合の両端 C 原子に近づき同時に結合して新しい 2 つの C-C 結合をつくるといふ反応機構では上述した実験的事実のすべてを満足に説明できない。この遊離基機構で説明できるのは IV, VI, IX, XII, XIV 及び diazoacetate 自体の同分子間縮合生成物* cyclopropanetricarboxylic acid (mp. 220°) fumaric acid (mp. 286°) cyclobutanetetracarboxylic acid (mp. 289°) などの生成だけである。Acyclic 化合物 III の生成及び *inversion* の起つた cyclopropane 化合物 VII, XI, XV の生成をこの機構で説明するためには、N₂ の放出分解によつて生じた alkoxy carbonylmethylene radical (v, vi の場合はそれぞれ methylene-, dimethylmethylene radical) の一方の bond だけが $\gamma\delta$ -ethylene の C 原子のうち特に γ -C 原子と先づ結合した diradical の状態を中間に考へこの階程で原子配置に変化が起るといふ 2 乃至 3 階段的過程を想定しなければならぬが極めて不安

* diazoacetate を用ひる附加反応では常にこれら化合物の副生を免れない。

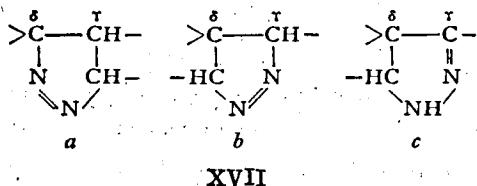
定な free radical の連続的生起とその間に原子配置の変化とを仮定することは合理的でない。或は又 methylene radical が $\gamma\delta$ -ethylene C 原子の両方に同時に結合して一旦 cyclopropane 化合物を中間体として生成し、新しく出来た2つの C-C 結合のうち一方即ち特に δ -C 原子との結合が切れて acyclic 化合物を生ずるか或は又 inversion が起るとする説明はこの cyclopropane 化合物が反応中間体と考へるには余りにも特異的な強固さをもつといふ顕著な事実を反してゐるので到底考へられない。

著者等はこれに対して上記 (i), (ii) に於て反応条件によつてその存在が確認された* pyrazoline 化合物を中間体とする機構がこれら化合物の生成をすべて満足に説明することが出来て、より合理的であると考へる。

pyrazoline の構造には 4^1 及び 4^2 構造の2つが知られてゐる⁽⁴⁾。



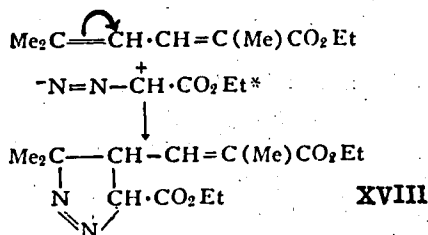
I に II を附加させた場合 (反応 (i) 及び (ii)) の中間体が 4^1 , 4^2 のいずれの構造をとるかは実験的に acetyl 化を試みたが acetyl 誘導体** を分離し得なかつたので直接に構造を決定し得なかつたが、I に II を附加して生成すべき pyrazoline に 4^1 , 4^2 構造を適用すれば次の3構造が式の上で可能となる。



これらのうち 4^2 構造をとる XVII-c はその生成に

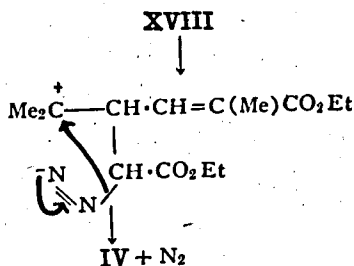
* II を I の過剰量に $80^\circ \sim 90^\circ$ で加へ数時間この温度に保つた後、3~4mm の減圧下に蒸溜し浴温 90° でもはや溜出物がなくなるまで蒸溜する。これで未反応の II 及び過剰の I はすべて完全に除かれ、後に黄赤色の残渣即ち I へ II が附加した pyrazoline が残る。この粗物質は pyrazoline の諸性質^{(4), (6)}をもち、これを加熱 (160°) するか或は Cu 粉を加へて徐々に温度を上げてゆくと激しく N_2 を放出して分解し、合成第二菊酸エステルを生成する⁽⁴⁾。
** 4^2 pyrazoline 類は安定な acetyl 化合物を与へ、例へば 4-methyl-pyrazoline-3(5)-carboxylic ester の acetyl 化物は常圧で分解することなく蒸溜出来る。(Auwers, loc. cit.)

於て、もともと I の γ -C 原子に結合してゐた H 原子が2位の N をとびこして1位の N へ migration することを必要とするし、又 XVII-c が分子状 N_2 を放出して分解するに際しては1位の N に H 原子が結合してゐるため分子状 N_2 を放出し難く、一旦 4^1 構造、もしくは N_2 を分子状に放出することの一層容易な他構造への転位が起つて後はじめて分解すると考へられる。のみならずこの構造からは γ -C 原子に diazoacetate residue の結合した構造をもつ acyclic 化合物 III の生成を説明することは出来ない。従つて以上の理由から XVII-c 構造はこの場合の中間体の構造から除外される。これは acetylpyrazoline が得られなかつた実験事実とも符合する。XVII の 4^1 構造 a, b のうち、生成機構を次のように考へると a の方が支持され、b は c と同じく III の生成を説明し得ないので除かれる。



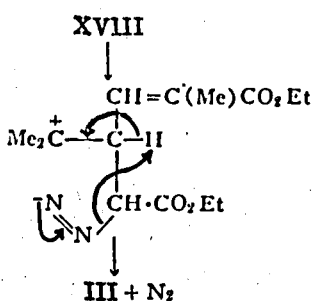
従つてこの場合の生成する pyrazoline 中間体は a に相当する 4^1 構造をとる XVIII であることになる。

XVIII の Cu による接触分解に際して N_2 を放出して cyclopropane 誘導体 (inversion の起らない) IV の生成するのは A 機構によつて説明される (VI, IX, XII, XIV も同じ機構による)。

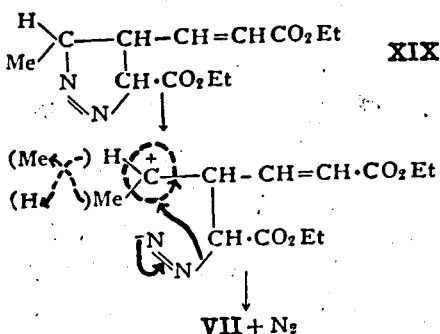


又 acyclic 化合物 III の生成に対しては B 機構によつて XVIII の階段的分解過程を考へれば合理的に説明できる。

* diazo 基の鎖状構造は electron diffraction⁽⁶⁾ IR⁽⁷⁾, その他⁽⁸⁾ から証明されてゐる。こゝに示したのは resonance hybrid の1つである。



Diazoacetate の附加反応中に ethylene 化合物のかわりに *inversion* の起る反応 (iii) は XVIII と同様に δ^1 pyrazoline XIX を中間体として C 機構 (点線は *inversion* を表す) によつて VII (反応 v, vi では同様に XI, XV) の生成を説明することができる。



Inversion が diazoacetate の附加して生じた中間体の段階で起るとするのは同一の外的条件のもとに diazoacetate を加へないで sorbate 類を Cu 粉と共に 150° 位に加熱しても $\alpha\beta$ もしくは $\gamma\delta$ のいずれの ethylene 結合にも *stereomutation* が起らないからである。Cyclopropane 生成及び *inversion* の現象だけを説明するには a でも b でもよいわけであるが中間体 pyrazoline ester の構造に XVII の a に相当する XIX をとつたのは上述した生成の機構と次の理由によるものである。Harper 等⁽⁹⁾ はその実験 (iii) 及び (iv) に於いて cyclopropane 酸 2 種 (VI, mp. 195°; VII, mp. 184°) のみの生成を報告してゐる。然し Auwers 等⁽¹⁰⁾ 及びその他⁽¹¹⁾ によれば脂肪族 diazo 化合物が ethylene 化合物に附加した生成物は低級 ethylene 化合物では主として acyclic 不飽和化合物が、稍々高級な ethylene 化合物になるにつれて cyclopropane 化合物と acyclic 化合物とが常に生成してゐる実験例が多数みとめられるのに Harper 等の上記反応の実験では cyclopropane 化合物の外に acyclic 化合物の分離或は生成の記述が全くない。これは彼等が述べてゐるように実験の困難* のための脱落によるものと思はれる。従つて *inversion* 現象がみ

とめられ cyclopropane 生成のみの報告された反応 (iii) (iv) (或は v, vi の場合も同様) に於ても δ^1 pyrazoline の a に相当する XIX を反応中間体としてとつたのは、これらの反応に於ても恐らく副成してゐるであろう acyclic 不飽和酸 (III に似た γ -C 原子に新しい C-C 結合をもつ) の生成も XIX の B 機構的分解によつて説明されるからである。**

このように diazoacetate の sorbate 類への附加反応の機構は遊離基機構によるよりは、 δ^1 pyrazoline 中間体の段階的分解によるのが実験事実をすべて満足に説明することが出来るので最も合理的である。又これらの反応に於ける附加生成物の種類及び量比は反応条件によつて A, B, C 機構の生起する割合の相異によつて起るものであろう。

本報告の基礎をなす実験は第 V 報⁽¹⁾ に記述したのものによつた。

本研究は武居教授の指導のもとに行つたもので、こゝに深甚の謝意を表す。

Résumé

The mechanism of the addition of ethyl diazoacetate to sorbates is discussed. The possible intermediate pyrazoline carboxylic ester and the stepwise decomposition thereof would be more reasonable for the elucidation of the formation of cyclopropane and acyclic compounds, as well as of cyclopropane products resulted from *inversion* of $\gamma\delta$ -ethylene bond of asymmetrical sorbates during the addition of diazoacetate.

文 献

- 1) Inouye, this journal, 20, 102-7 (1955)

* Great difficulty was encountered in obtaining any crystalline products either after hydrolysis or on ozonolysis."⁽⁹⁾

** Harper 等⁽¹⁰⁾ は著者が初めて行つた合成経路 A⁽¹⁾ (即ち ethyl $\alpha\delta$ -dimethyl- β -hydroxy- δ^1 -hexenoate に diazoacetate を附加させる反応を逆試して著者等と同一の化合物 III (mp. 186° 酸) を得、これを 'abnormal product' と呼んでゐるが、其後著者等が報告したように^(12, 13) III は経路 B (即ち本文の反応 (i), (ii)) によつても反応条件では I からより容易に得られる化合物であり、又合成第二菊酸を主として生成する反応条件 (ii) に於ても少孤ながら常に随伴して副生することが認められるから (Harper 等は経路 B に於ける III の生成に就ては何等記述してゐないが)、I から III の生成の容易さから言つても、又 Auwers その他の文献例に徴しても III は決して Harper の所謂 "abnormal product" ではなく cyclopropane 化合物と同様にこの附加反応に於ける normal product とみなすべきである。

- 2) D'yakonov, Zhur. Obshechi. Khim. **19**, 1734-43(1949) [C. A. **44**, 1014(1949)]; Hancox, Roy. Australian Chem. Inst. J. & Proc. **16**, 282-307 (1949), etc.
- 3) Harper, J. Chem. Soc. **1955**, 779-84.
- 4) Auwers, Ann. **496**, 27, 252 (1932). b) Buchner, Ann. **273**, 230 (1893), Ber. **45**, 119 (1912); Kohler, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 1093 (1919)
- 5) Guha, Ber. **70**, 1688 (1937)
- 6) Boersch, Monatsh. **65**, 331 (1935)
- 7) Ramsay, J. Chem. Phys. **17**, 666 (1949), Crawford, *ibid.* **19**, 406 (1951)
- 8) Murty, Current Sci. **5**, 424 (1937) [C. A. **31**, 4644 (1937)]
- 9) D'yakonov, Zhur. Obshechi. Khim. **22**, 1349, 2209 (1952)
- 10) Harper, Chem. Ind. **1954**, 1538
- 11) Inouye, this journal, **19**, 35 (1954)
- 12) Inouye, Bl. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **33**, 73 (1955)

Studies on the mode of action of lindane and several other insecticides on larvae of *Sarcophaga peregrina*. (Studies on the control of fly larvae by chemicals. 3.) Takeshi SUZUKI and Teruhiko TÔYAMA (Department of parasitology, Institute for Infectious Diseases, University of Tokyo). Received Nov. 5, 1955. *Botyu-Kagaku* **20**, 140-149, 1955. (with English résumé, 148).

23. Lindane 及びニ、三の殺虫剤のセンチニクバエ幼虫接触における作用形式について (薬剤によるハエ幼虫駆除に関する研究第3報) 鈴木 猛・遠山輝彦* (東京大学 伝染病研究所 寄生虫研究部) 30. 11. 5. 受理

各種殺虫剤をセンチニクバエ幼虫に接触させたとき、その効力のあらわれ方は薬剤によって著しく異なる。特に lindane をその3令幼虫に接触させた場合には、蛹化及び羽化を阻害するばかりでなく、羽化した成虫に対しても影響を与え、その一部を死亡せしめることを認め、これを lindane の後作用として論じた。

まえがき

本研究の第1報(遠山・鈴木, 1954)において、筆者らはセンチニクバエ幼虫に対する接触毒の標準的な効力試験法を報告し、あわせて各種殺虫剤の効力を比較検討した。このいわゆる「モミガラ浸漬法」において、効力の標準判定期は薬剤に対する接触開始の48時間後である。すなわちガラスシャーレ内のモミガラ浸漬薬剤に幼虫を24時間接触せしめ、ついで別のシャーレに幼虫を移し、その状態に24時間放置した後にその生死を観察するのを標準としている。ところが先の報告にも言及したように、lindane に接触させた場合、接触終了直後には比較的致死率が高く、24時間後(接触開始の48時間後、標準判定期)に一旦致死率が低くなり、更に時間の経過とともに致死率が上昇する傾向がみられる。更に引きつづき検討を加えた結果によれば lindane においては、幼虫期の薬剤接触がその蛹化や羽化に著しい影響を及ぼし、更に羽化した成虫に対しても影響を与えることを知った。一方 o-dichlorobenzene においては、このような顕著な作用は殆んど認められない。

これらの結果の一部は本研究の第2報(鈴木・遠山・緒方・佐々, 1955)にも報告したが、こゝでは lindane を中心に、o-dichlorobenzene, pyrethrins, allethrin, ethylene dibromide, trichloroethylene, DDT などの各乳剤につき、センチニクバエの幼虫期接触における影響をとりまとめて報告する。

この研究を行うにあたって御指導にあずかつた当研究室主任佐々学助教授、御援助を頂いた林滋生博士、緒方一喜学士及び研究室員各位、昆虫の飼育と実験を担当して頂いた松永秀子嬢、及び計算の一部を担当下さった東京農業大学学生平社俊之助、佐藤富一の両氏に厚く感謝の意を表する。又本研究の実施にあたって、三井化学工業株式会社及び住友化学工業株式会社の技術部からは薬剤の提供その他種々の便宜を与えられた。更に研究費用の一部は文部省科学研究費によつている。こゝにあわせて謝意を表する次第である。

実験材料及び昆虫

1. 実験材料 10% lindane 乳剤(研究室調製)

* 三井化学工業株式会社よりの派遣研究生