

- 2) 長沢純夫：防虫科学 18, 183-92 (1953).
 3) 長沢純夫：殺虫剤の生物試験にかんする研究 1-116 (1954).
 4) 大沢 済・長沢純夫：防虫科学 7・8・9, 1-10 (1917).

Résumé

1) The rate of susceptibilities to the knockdown effect of α -dl-trans-allethrin kerosene solution (100 mg./100cc.) of adults of the common house fly, *Musca domestica vicina* Macq., which were reared on different days was investigated extending over a long period of time. The house flies were cultured their larval stage by the medium prepared with the residual products in "tofu" making. The paste of wheat powder was used as the food of their adult stage. And the healthy individuals of uniform size 4-5 days after emergence were used for the experiment. And the settling mist apparatus method was adopted for the present experiment.

2) Though the quality of culture medium prepared with the residual product in "tofu" making was considered to be more same than that of the horse manure, the rate of fluctu-

ation in susceptibilities of the house flies reared by the former culture medium in accordance with provision of the standard method was almost the same as that of the flies reared by the latter culture medium which was reported in the previous paper. It is very difficult to get the house flies possessed the same susceptibilities at all times.

3) In order to control the susceptibilities of test insects, we should establish the standard insecticide for biological assay, and according to the result of preliminary experiments with such standard insecticide, we should aside those individuals which fall the range of certain limits of susceptibility.

4) Ranking experiments on the susceptibilities of insect strains are necessary to be carried out repeatedly. It is somewhat dangerous that we rank the susceptibilities of various strains according to the results of the comparative experiments of two or three times with the standard strain. It is important to think collectively the experimental results which were carried out repeatedly extending over a long period of time.

Studies on Synthetic Pyrethroids Part IX. Assignment of Geometrical Configuration of α - δ -Dimethylsorbic Acid. Yuzo INOUE, Toshio SUGITA and Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received 31. July 1956. *Botyu Kagaku*, 21, 86, 1956. (with English résumé p. 92)

19. 合成ピレスロイドに関する研究* 第IX報 α - δ -Dimethylsorbic Acid の幾何構造の決定 井上雄三・杉田利夫・大野 稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 31. 7. 31. 受理

さきに報告した著者等の第二菊酸全合成の過程に於て、中間化合物として α - δ -dimethylsorbic ester を使用するが、この酸の $\alpha\beta$ -二重結合の幾何構造は最終生成物である合成第二菊酸 (mp. 208°, 209°), *d*-第二菊酸 (mp. 163~4°) 及び mp. 186° の acyclic 構造異性酸にそのまま保持されるので、この階程で幾何構造を決定することは、ひいては第二菊酸側鎖の幾何構造を決定することになり極めて重要な意義をもつ。ところが alkyl 置換 diene carboxylic acid の二重結合の幾何構造を決定する方法はこれ迄全く知られていなかった。そこで著者等はこの酸の分子模型についての理論的考察から *trans* 構造をとるものと推察したのであるが、本報ではこれを実験的に証明した。即ち α - δ -dimethylsorbic acid を Pd 触媒で半還元して得られる α - δ -dimethyl- Δ^{α} -hexenoic acid の UV 及び IR 吸収スペクトル、ならびに解離恒数 (pK) の測定によつて *trans* 構造を確定した。従つてさきの理論的な結果は実験的にも裏付けされ、ひいては合成及び天然第二菊酸側鎖の *trans* 構造が実験的に完全に証明されたことになる。又こゝに述べた証明方法は α -alkyl 置換共軛 diene carboxylic acids の幾何構造決定法として有機化学一般に適用することが出来よう。

著者等の第二菊酸全合成経路¹⁾に於ては、相当する Reformatski ester の脱水によつて始めて得られた methyl 或は ethyl α - δ -dimethylsorbate を、次の階程で olefine 成分としてこれに ethyl diazoacetate

の附加を行い第二菊酸の ester とする。

この dimethylsorbate は新化合物で、 $\alpha\beta$ -C=C

* 第VIII報 Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 20 (1956) 77

の幾何構造は勿論知られて居ず、又実験的決定法もなかつたので、さきに著者等はこの酸の分子模型について理論的に幾何構造を考察してみた。即ち (Fig. 1 参照) $C_{\alpha} = C_{\beta}$ 結合 ($\alpha\beta$ 結合) が *cis* 型をとる場合 $C_{\alpha} - C_{\gamma}$ 結合が *s-cis* 構造であつても又 *s-trans* 構造であつても C_{α} の水素原子と酸素原子との間にはかなりの立体障害 (*steric overlap*) が生ずる。然るに $C_{\alpha} = C_{\beta}$ 結合 ($\alpha\beta$ -結合) が *trans* 型をとる場合にはこのような立体障害は全く見られない。故に合成によつて得られる *ad*-dimethylsorbate が唯一種類しか作られないという実験的事実は脱水反応に於て立体障害のため、より不安定と考えられる *cis* 型が生成しないか或は生成しても直ちにより安定な *trans* 型に変化 (*stereomutation*) すると考えることによつて理解される。従つて著者等はこの階程で得られる唯一種の dimethylsorbate は *trans* 構造をとると考えて来たのであるが、これに於ての実験的証明は未だなされて居なかつた。この $\alpha\beta$ 二重結合の幾何構造は第二菊酸の合成過程で diazoacetate 附加の階程でもそのまゝ保持されると考えられて居り、又一方合成第二菊酸異性体のうち mp. 208° の酸は天然第二菊酸の *racemic* 体と一致し、このものの光学分割によつて得られた右旋性酸 (mp. 163-4°) は天然第二菊酸と完全に一致した^(c)。故に dimethylsorbate の幾何構造を実験的に証明することは、これ迄明らかにされていなかつた天然第二菊酸側鎖の二重結合の構造が *trans* 構造をとることを実証することになり極めて重要な意義をもつ。

最近 Linstead 等⁽²⁾ は sorbic acid の幾何異性体類について、その部分的な *cis-trans* 変化が UV 吸収に著しい影響を及ぼすことを知りこのことから sorbic acid 異性体の幾何構造を分光学的に決定する方法を報告している。著者等の *ad*-dimethylsorbic acid の UV 吸収は 273 μ に非常に強い single intense band (ϵ 22,300) を示しこれは Linstead 等のデータから推測すれば *trans* 構造を思わせるものであるが、sorbic acid の α - ならびに δ - に 2 つの methyl 基が置換する場合に当然考えられる λ_{max} の bathochromic shift を考慮しても、これだけから著者等の酸が $\alpha\beta$ 二重結合に関して *trans* 構造を持つと結論を下すには不十分である。特にこの場合障害となるのは sorbic acid では $\alpha\beta$ と $\gamma\delta$ の両方の二重結合に関してそれぞれ *cis*, *trans* の幾何異性が存在するのに反し、著者等の酸では $\gamma\delta$ 二重結合に関しては幾何異性の存在しないことである。

現在迄 alkyl 置換 sorbic acids の二重結合の幾何構造を決定するのに充分に信頼の置ける一般的方法は知られていない。

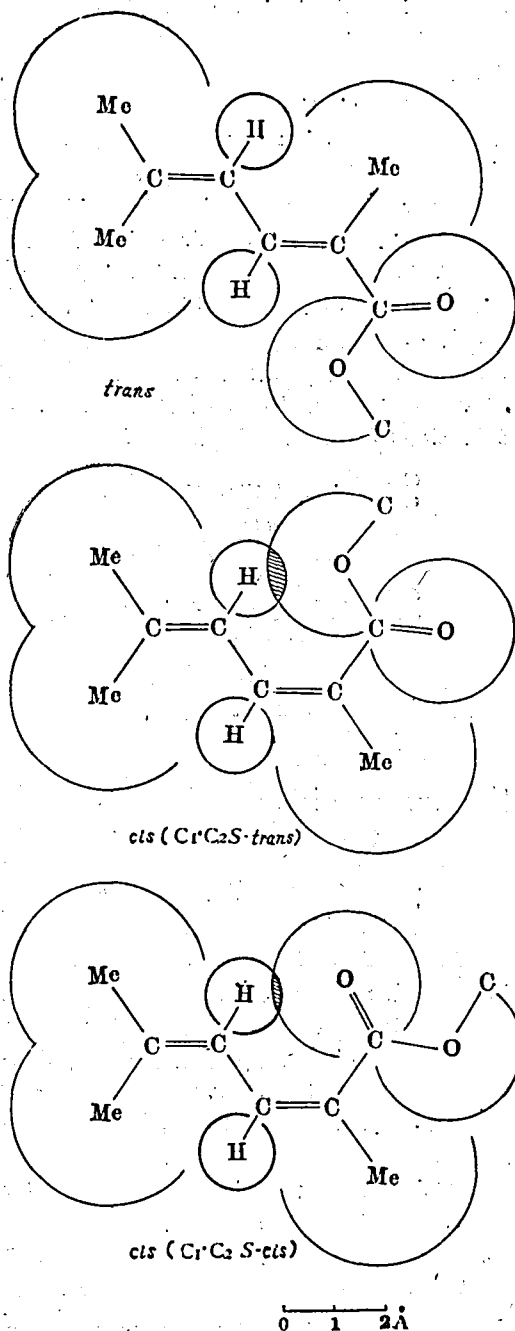
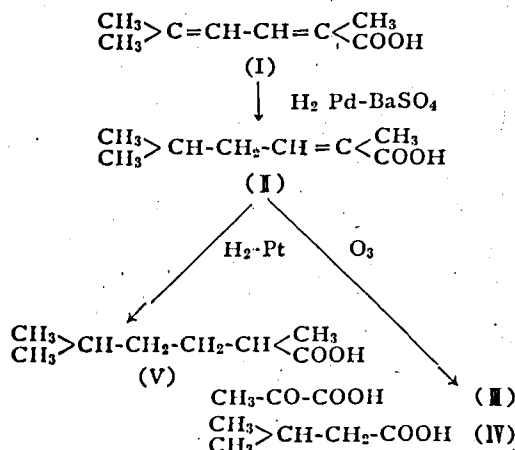


Fig. 1. Planar projection diagrams of *cis*- and *trans*-*ad*-dimethylsorbic esters.

Employing the following values for bond lengths: C=C 1.35, C-C 1.54, C-H 1.09, C=O 1.24, C-O 1.44 Å and bond angles: C-C=C 124°, C-C=O 121°, O=C-O 124°, C=C-H 120°, van der Waals radii for oxygen as 1.40, for hydrogen as 0.75, for CH₃ as 2.0 Å. (cf. A. Maccoll: Progress in stereochemistry I, 361, (1954); K. Lonsdale, J. M. Robertson, I. Woodward: Proc. Roy. Soc., 1941, A. 178, 43)

著者等は $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid (I) を部分水添し $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) を得、この IR 及び UV 吸収ならびに解離恒数 (pK) を測定することにより $\alpha\beta$ C=C の幾何構造を確定し、これからもとの $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid (I) の幾何構造を決定したのでここに報告する次第である。

Farmer 及び Hughes⁶⁾ は sorbic acid を Pd 触媒で 50% 水添を行うと dihydro-acid の混合物を得るが、この場合 $\Delta\alpha$ -dihydrosorbic acid が 85~90% を占め、他の dihydro 酸より圧倒的に多く得られる、然し Pt 触媒を用いると生成物の大部分は完全に還元された飽和化合物と未変化の不飽和化合物のほぼ同量ずつの混合物で、dihydro 化合物は 20% 以下の少量しか得られなかつたことを報告している。



これに準じて $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid (I) を Pd-BaSO₄ 触媒で半水添を行うと予期した通り圧倒的収率で $\Delta\alpha$ -dihydro-化合物を生じ精溜ならびに部分エステル化法により精製を繰返し純粋の $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) を得た。この化合物はオゾン酸化により pyruvic acid (III) (2,4-dinitrophenylhydrazone mp. 218° として) 及び iso-valeric acid (IV) (それ自体及び *p*-phenylphenacyl ester mp. 77° として) を得たことによりその構造を確認した。得られた $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) の UV 吸収は $\alpha\beta$ -unsaturated carboxylic chromophore に特有の強い single intense band (λ_{max} . 218 μ , ϵ 14,300) を示し、又もとの dimethylsorbic acid (I) の示す conjugated diene carboxylic acid の band (λ_{max} . 273 μ , ϵ 22,300) が完全に消失することからも上に述べた化学的証明が裏付けされる。更に精製を繰返しても、もはや ϵ が変化しないと云うことは λ 220 μ 付近でスペクトル的に不活性な 4β -、 4γ -dihydro 及び完全に還元された化

合物の混在していないことを示す。この $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) は Pt 触媒で定量的に水添され 1 当量の水素を吸収して既知の $\alpha\delta$ -dimethylcaproic acid (V)⁷⁾ を生ずる。当量及び解離恒数 (pK) も決定されたがこれらはすべてこの酸が純粋であることを証明している。

$\alpha\delta$ -Dimethylsorbic acid (I) の幾何構造を決定するに当つてこれから誘導された $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) の幾何構造を決定しその結果からもとの酸の幾何構造を確定するのであるが、この部分還元反応の間にもとの酸の幾何構造が変化 (*stereomutation*) しはしないかと云うことが問題である。一般に Pd 触媒で半水添を行う段階では *stereomutation* は起らず、もとの diene carboxylic acid の $\alpha\beta$ 二重結合の立体構造はそのまま保持されるものと考えられる。例えば *trans-trans*-sorbic acid (普通の sorbic acid) を同一還元過程で半水添すると固体の $\Delta\alpha$ -dihydrosorbic acid⁸⁾ (mp. 34°) を生ずるが、これは pyridine 中で malonic acid と butyraldehyde との Doebner 縮合によつて得られた *trans* 酸^{4) 5)} と全く一致する。然るに一方 pentin-1-carboxylic acid を colloidal Pd の存在のもとに半還元すると上述の mp. 34° 酸とは全く異つた液体酸 (bp. 201°) が得られる⁹⁾ が、後者はその還元過程から一般に *cis* 構造をとるものと考えられている。

更にこのようにして *stereomutation* なくして得られた $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) がその精製過程で *stereomutation* を起さないかが問題となる。この酸の精製操作を通じて幾何構造を変化させる恐れのあるような高熱にはさらしてないのでこの場合にも *stereomutation* は起きていないと考えてよい。Angelic acid の熱力学的安定性については既に報告があり¹⁰⁾ 又 2-methyl-2-hexenoic acid の異性体についての熱平衡の研究が最近 Cason¹¹⁾ によつて報告されている。それによれば著者等の酸とほぼ同じ大きさの分子量をもつ同族酸 2-methyl-2-hexenoic acid の *cis*, *trans* 異性体は減圧下で分別蒸溜を行い (220~270° の高温にさらしても) 精製することが出来る程熱に対して充分に安定であることがわかつた。著者等の場合は浴温 140° (10mm) 以上の高温にはさらしていないのでこの条件のもとでは *stereomutation* の懸念は全くないとしてよい。幾何構造の決定を行うにあつては出来れば両幾何異性体について比較検討することが望ましいことは云うまでもないが著者等の場合には唯一種の異性体しか検討出来ない。

幸にして幾何構造の確認された幾つかの同族幾何異性体の分光学的資料¹²⁾ を参考にすることが出来る。

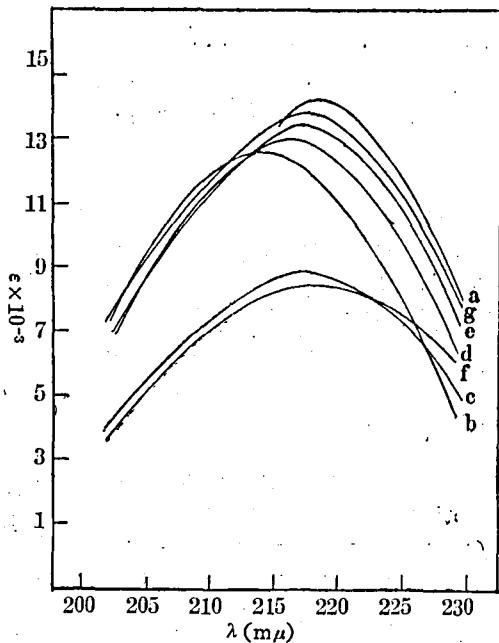


Fig. 2. Ultra-violet light absorption spectra of 2-Methyl-2-alkenoic acids: (a) $\alpha\delta$ -Dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid, (b) Tiglic acid, (c) Angelic acid, (d) *trans*-2-Methyl-2-pentenoic acid, (e) *trans*-2-Methyl-2-hexenoic acid, (f) *cis*-2-Methyl-2-hexenoic acid, (g) *trans*-2-Methyl-2-heptenoic acid. (b-g) J. Cason, M. J. Kalm: *J. Org. Chem.*, 19, 1947 (1954)

Fig. 2 に $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) の UV-spectra を, Cason⁽⁶⁾ による同系列の C₆~C₇ α -methyl- $\alpha\beta$ -unsaturated acids の UV-spectra と比較して示す。これからわかるように, これらの酸では両異性体の λ_{max} は殆んど同一波長 (217~218m μ) にあり, *cis*, *trans* を判別する上に波長が決定的な基準とはなり得ないことが明らかである。然し吸光係数 ϵ は明瞭な相違を示し, あらゆる場合に於て *cis* 異性体は *trans* 異性体より明白に低い ϵ を示している。著者等の $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) は

* Buchta (Ann., 598, 13 (1956)) は 2,7-dibrom-2,7-dimethyl-korksäure dimethylester の脱 HBr によつて, 又 Inhoffen (Ann., 585, 132 (1954)) は γ -brom-tiglinsäure-methylester の Wurtz 反応によつて同一の "all"-*trans*-2,7-dimethyl-octadien-2,6-disäure-1,8-dimethylester を得, その UV 吸収について Buchta は $\epsilon_{217} = 22,000$ を又 Inhoffen は $\epsilon_{217.5} = 15,000$ を与えている。 λ_{max} は著者等の酸 (II) によく一致し, ϵ も大体に於て満足すべき大きさである。

** これに関しては Cason⁽⁶⁾ 及び高級同族酸類に就ての Cason (*J. Org. Chem.*, 19, 1836 (1954)) の詳細な spectral data を参照のこと。

λ_{max} . 218m μ , ϵ 14,300 を示す*。Carboxyl 基と末端 alkyl 基との間の steric interference が *cis* 異性体のより低い intensity の原因と考えられ, 又末端 methyl 基がより大きな基へ変化しても ϵ の減少はほとんど問題にならぬ程度であると云う事実からして, C₇ 以遠の置換基の大きさは steric interference に殆んど影響が無いと考えてよい。** 従つて著者等の $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) の C₇ 以遠の分枝状置換基の立体的影響は直鎖同族体 (Fig. 2b~g) と比較する場合にはスペクトル的に問題にするに及ばぬと考えてよい。それ故上に述べた分光学的特性からこの酸は明らかに *trans* 酸系列のものであると結論され得る。

Fig. 3 に $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) の IR spectra を Cason⁽⁶⁾ の合成した同系列の

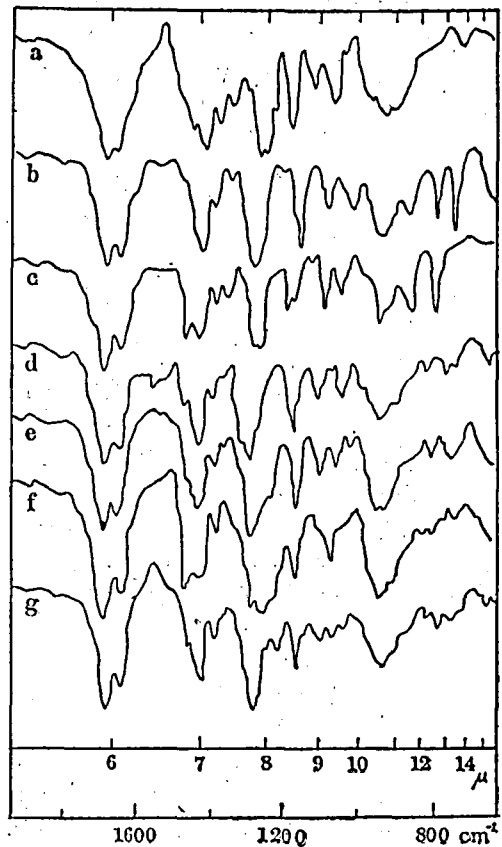


Fig. 3. Infra-red absorption spectra of 2-methyl-2-alkenoic acids. (a) $\alpha\delta$ -Dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid, (b) Tiglic acid, (c) Angelic acid, (d) *trans*-2-Methyl-2-pentenoic acid, (e) *trans*-2-Methyl-2-hexenoic acid, (f) *cis*-2-Methyl-2-hexenoic acid (g) *trans*-2-Methyl-2-heptenoic acid. (b-g) J. Cason, M. J. Kalm: *J. Org. Chem.*, 19, 1947 (1954)

α -methyl- $\alpha\beta$ -unsaturated acids のそれらとを比較して示す。

一見これらの IR spectra 間の差違は *cis* 酸と *trans* 酸とではそれほどつきりしているように見えないが詳細に検討すれば、ある領域では *cis* 及び *trans* によつて明らかな差違を見出すことが出来る。わかりやすくする為にこれらの異性体の区別にもつとも有用な波長領域に就いて $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) の band の波長を 2-methyl-2-hexenoic acid の *cis*, *trans* 異性体のそれとを比較して Table 1 に表示した。

Table 1. Infra-red absorption spectra of 2-methyl-2-alkenoic acids. Bands most suitable for differentiation of isomers. (in μ)

$\alpha\delta$ -Dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid	<i>trans</i> -2-Methyl-2-hexenoic acid	<i>cis</i> -2-Methyl-2-hexenoic acid*
6.10 VS	6.09 VS	6.11 VS
6.85 S	6.85 W	6.84 VS
7.08 VS	7.03 VS	7.04 VS
7.80 VS	7.76 VS	7.78 VS
7.95 Sh	7.95 Sh	8.00 VS
8.18 M	8.15 M	8.12 Sh
8.63 S	8.60 S	8.54 S
9.03 M	9.08 M	9.08 Sh
—	—	9.33 S
9.45 M	9.44 M	—
—	—	9.55 Sh
9.64 W	9.70 W	—
10.7 S	10.7 S	10.55 VS
10.9 Sh	10.9 S	—

Legend to band intensity abbreviations: VS, very strong; S, strong; M, medium; W, weak; Sh, shoulder. * J. Cason, M. J. Kalm; *J. Org. Chem.*, 19, 1947 (1954)

Cason⁽⁶⁾ によれば *cis*, *trans* 異性体を区別するのに 9~10 μ の間がもつとも有用であると云う。Freeman⁽⁷⁾ は *trans* 同族酸類の spectra ではこの領域が比較的複雑な構造をもつことを指摘した。*cis* 異性体は 9.33 μ に明瞭な single absorption band を示すが *trans* 異性体ではこの領域はかなり複雑であることがわかる (Fig. 3 参照)。すべての *trans* 酸が示す 6.85, 7.03 μ の double band は通常前者が後者より弱く時には唯 shoulder として認められるだけとなる。これに反し *cis* 異性体では短波長の方の band がより強い吸収を示す。両異性体間にある他の顕著な差違として 7.8 と 8 μ の overlapping carboxyl band を挙げることが出来る。Freeman⁽⁸⁾ に

よれば飽和酸類ではもし α -methyl 置換基がなければ通常あとの (8 μ) band はより弱く、 α -methyl 置換基のある場合にはあとの band の方がより強いと云う。これに対して α -methyl- $\alpha\beta$ -unsaturated acids では Fig. 3 及び Table 1 からわかるように 8 μ の band は *trans* 異性体ではより弱い、*cis* 異性体ではあとの band の方がより強い。それ故これらの 2 つの band 対の relative intensity は *cis* と *trans* 異性体とでは丁度逆になっている。11 μ 以上の長波長にある unsaturation bands はこれら *cis* 及び *trans* 酸の区別には適当ではない、なぜならばこれらの bands は二重結合の或はそれに近い置換基などのような molecular environments によつて強く影響されることが Freeman によつて観察されているからである。最近 Buchta⁽⁹⁾ は "all"-*trans*-2,7-dimethyl-octadiene-2,6-diacid-1,8 について 12.3 μ の band を特徴としてあげているが、これはこの場合の区別には不適当と思われる。Table 及び上で論じたことから明らかに $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) は *trans* 酸であることが結論されるのである。

更にこの酸の *trans* 構造の確認の為に最もよい基準となるのは酸解離恒数 (*pK*) である。 $\alpha\beta$ 不飽和酸の酸性度に対する立体的影響は既にしばしば初期の文献で論ぜられている。 $\alpha\beta$ 不飽和酸の *cis* 異性体が *trans* 異性体よりも酸性度が強いことは良く知られている事実である。この場合の "acid strengthening effect" は Ingold⁽¹¹⁾ の説によれば不飽和系残基の面からの carboxyl 基の "twisting" に起因すると考えられている。 $\alpha\delta$ -Dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) の *pK* 値を 2-methyl-2-hexenoic acid 異性体並びに tiglic 及び angelic acid の *pK* 値と比較して Table 2. に示す。

Table 2. *pK* values at 25°

$\alpha\delta$ -Dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid	5.15
Tiglic acid (a)	5.05
Angelical acid (a)	4.30
<i>trans</i> -2-Methyl-2-hexenoic acid (b)	5.13
<i>cis</i> -2-Methyl-2-hexenoic acid (b)	4.44

(a) D. H. Hey; *J. Chem. Soc.*, 1928, 2321

(b) J. Cason, M. J. Kalm; *J. Org. Chem.*, 19, 1947 (1954)

これらの恒数は methyl 基の代りに大きな基が置換しても殆んど影響されないから $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) の *pK* 値 (5.15) は疑いもなくこの酸の *trans* 構造を示している。

このように上に述べた UV 及び IR 吸収, *pK* 値など個々に独立した証明は一致してこの酸の $\alpha\beta$ 二重結

合、従つてもとの $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid の $\alpha\beta$ -二重結合は *trans* 構造を持つと云う同一の結論に到達する。更にひいては2つの合成第二菊酸 (*trans-trans* mp. 208°; *cis-trans* mp. 209°) 及び光学分割により得られた活性 *d*-第二菊酸即ち天然酸の側鎖二重結合の *trans* 構造が実験的に証明されたことになる。

実 験

Mp. 及び bp. は補正しなかつた。UV 吸収は *n*-hexane 溶液として Beckmann model DU quartz spectrophotometer で、IR 吸収は CCl_4 及び CS_2 の mol. 溶液として Perkin Elmer Model 21 double beam recording spectrophotometer で行つた。微量分析は三井研究室を煩わした。尚 IR spectra 測定について御配慮いただいた武田化学研究所阿部泰夫博士に深甚の謝意を表す。

$\alpha\delta$ -Dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (2,5-Dimethyl-2-hexenoic acid) (II)

前報⁽¹⁾の合成法によつて得た $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid (I) (mp. 134~5°) 15.8g を 80ml の methanol に溶解し Pd-BaSO₄ 触媒上で 2519 ml (19°) の水素 (1個の二重結合に当量) を吸収する迄振盪接触還元する。得られた還元生成物は触媒及び溶媒を除去した後注意して減圧下に蒸溜する。溜出物は、同時に生成する $\Delta\beta$ 及び $\Delta\gamma$ -dihydro 化合物を除去するために部分エステル化を行う。即ち溜出物 14.3g を 0.2 N ethanolic hydrogen chloride (70ml) と混じり 5.5 時間室温に放置する。放置後溶液を 4 倍量の水で稀釈し Na₂CO₃ で微アルカリ性 (リトマス紙に対し) にする。分離して来る中性物質を少量の ether で除いた後水層を 50° 以下で減圧下で alcohol の無くなる迄濃縮する。この段階で更に中性物質を ether で完全に除去する。水層を稀硫酸で酸性にし ether で充分抽出する。抽出物は乾燥後溶媒を除き蒸溜して bp. 118~122°/10mm. の溜分 (11.1g) を得る。この溜分は上と同一過程で部分エステル化を繰返し $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) bp. 119~122°/10mm (9.5g) を得る。これを精溜して純粋の $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid (II) (6.3g) bp. 120.5~121.5°/10mm, n_D^{25} 1.4597 を得る。equivalent wt. Found 141.09 Calcd. for C₇H₁₃CO₂H 142.19, λ_{max} 218m μ , ϵ 14,300. IR spectra は Fig. 3. 参照, *p*-phenylphenacylester mp. 54~6° (Anal. Found C, 78.55, H, 7.13 Calcd. for C₂₂H₂₄O₃ C, 78.54 H, 7.19) Ether 抽出した中性物質を蒸溜し bp. 84~88°/22mm, n_D^{25} 1.4313 の溜分 (4.5g) を得た。この溜分は室温で KMnO₄ の溶液を速やかに脱色し, Br₂ を吸収する。但しこの物質についてはこれ以上の

追求はしなかつた。

オゾン酸化: Dihydro-酸 (II) 1g を 50ml の chloroform に溶解し 0° で過剰のオゾンを通じ酸化する。溶媒を減圧下に除去し、残つた ozonide は水を加えて温浴上で 10~15 分間加熱分解する。この水溶液に 2,4-dinitrophenylhydrazine の稀塩酸溶液を加え、存在する全ての carbonyl 化合物を沈澱させる為一夜放置する。黄色沈澱物を集め ethaonl から再結し pyruvic acid (III) の 2,4-dinitrophenylhydrazone (mp. 218°) (0.6g) を得た。これは標本試料と混融し mp. の降下を示さなかつた。Hydrazone の濃液を ether で充分抽出し、ether 溶液は無水 Mg SO₄ 上で乾燥後 ether を溜去し、蒸溜し iso-valeric acid (IV) (0.3g) bp. 170~175° n_D^{25} 1.4020 を得た。常法により *p*-phenylphenacylester を作る, mp. 77~8° (cf. Drake⁽²⁾ mp. 76°) で標本試料と混融して mp. の降下を示さなかつた。

定量的水添: Dihydro-酸 (II) 0.233g を 30ml の ethanol に溶解し Pt 触媒 (11mg) 上で振盪水素化すると 1 個の二重結合に相当する 40 ml (27°) の水素を吸収する。還元生成物は触媒及び溶媒を除去した後蒸溜により殆んど定量的に完全に水添された $\alpha\delta$ -dimethylcaproic acid (V)⁽³⁾ bp. 115~116°/13mm n_D^{25} 1.4261 を生ずる。Amide mp. 102~3°, *p*-phenylphenacylester mp. 66° はそれぞれ標本試料と混融して mp. の降下を示さなかつた。

pK 値の測定: pK 値は NaOH 溶液の容量対 pH 値のグラフを書きその半中和点の pH 値から求める。酸の試料 0.2g を 50 vol. % methanol-水 30 ml に溶解し一定温度 (25°) で炭酸塩を含まない NaOH (0.1N) で滴定する。pH の測定は柳本 Model 40A pH meter で硝子電極を用いて行い、しばしば標準緩衝液で補正した。NaOH の 1 ml 滴下ごとに目盛を読み少くとも 20 回の pH の読みを行つた。測定は 3 回行いこの値は确实で再現性があることを確かめた。この値は酸の hydrolysis, solvation, repression⁽⁴⁾ に対して補正を加えてこの酸の pK 値 (絶対値) として本文 Table 2 中に示したように 5.15 を得た。

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。又研究費の一部は文部省助成研究費に仰いだ。

文 献

- (1) Y. Inouye, Y. Takeshita, M. Ohno: (a) Bull. Agr. Chem. Soc. Japan. 19, 193 (1955), (b) Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 33, 73 (1955) (c) *ibid*, 34, 90 (1956), (d) *Botyu Kagaku*, 20, 102 (1955)

- (2) U. Eisner, J. A. Elvidge, R. P. Linstead: J. Chem. Soc., 1953, 1372.
- (3) E. H. Farmer, L. A. Hughes: J. Chem. Soc., 1934, 1929
- (4) Walbaum, Rosenthal; J. pr., [2], 124, 65
- (5) A. A. Goldberg, R. P. Linstead; J. Chem. Soc., 1928, 2351
- (6) Bouguet, Yvon; C. r., 182, 224, 188, 1494, Bl. [4] 45, 1077
- (7) W. G. Young, R. T. Dillon, H. J. Lucas: J. Am. Chem. Soc., 51, 2528 (1929)
- (8) J. Cason, M. J. Kalm: J. Org. Chem., 19, 1947 (1954).
- (9) N. K. Freeman: (a) J. Am. Chem. Soc., 75, 1859 (1953), (b) *ibid*, 74, 2523 (1952)
- (10) E. Buchta, H. Schlesinger: Ann., 593, 13 (1956)
- (11) C. K. Ingold: Structure and mechanism in organic chemistry, 743-750 (1953)
- (12) N. L. Drake, J. Bronitsky: J. Am. Chem. Soc., 52, 3715 (1930)
- (13) G. M. Bennett, G. L. Brooks, S. Glasstone:

J. Chem. Soc., 1935, 1821

Résumé

The geometrical configuration of $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid, an important intermediate in our successful total synthesis of chrysanthemum-dicarboxylic acid, is confirmed to be *trans* by the ultra-violet and infra-red absorptions and also by the dissociation constant of $\alpha\delta$ -dimethyl- $\Delta\alpha$ -hexenoic acid derived from the parent $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid by the semi-hydrogenation over a palladium catalyst. Thus, the *trans*-configuration of this acid, previously deduced on a theoretical basis, is free from any experimental defects, and the *trans*-configuration of the side chain double-bond of the naturally derived chrysanthemum-dicarboxylic acid follows from the method of synthesis from *trans* $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid. This method of assignment may be applicable to the α -alkyl substituted conjugated diene carboxylic acids in general.

Studies on the Effect of Lindane-Fumigation in the Optimum Period to Control Insects Injurious to Stored Cereals. Effect of Lindane Aerosol to Stored Cereals. II. Motoi IIDA and Shiro KATSUYA (Food Agency of the Ministry of Agriculture and Forestry, and the Shiba High School) Received July 31, 1956. *Botyu-Kagaku*, 21, 92 (1956) (with English résumé, 99)

20. 防除適期における Lindane くん煙の効果に関する研究。Lindane aerosol の貯殺害虫に対する防除効果 1) 伊田 基・勝屋志朗 (食糧庁・芝高等学校) 31. 7. 31. 受理

Lindane aerosol の貯殺害虫防除効果は実用価値があると考えられるので、今回は貯殺害虫の防除適期即ち4月中旬を選んで試験を行つて多くの新知見を得た。くん煙倉庫内の大気中の Lindane の濃度は在庫穀物の体積、包装の種類等によつて異なる。麻袋は袋よりも Lindane 粒子の附着や侵入がよい。Lindane くん煙後の倉庫密閉は従来 20~24 時間として居つたが、その半分以下で充分である。1080 m³ (5000 俵) に対し Lindane 600 g くん煙すればコクゾウに対しては 90 日後でも 100% の致死効果がある。

Lindane aerosol による食糧倉庫の防虫はその実用性が近時認められ、既に実用化されつゝある。食糧倉庫で Lindane をくん煙する場合の基礎的な問題は早急に究明することが必要であり、又重要な事項であると思われるので、筆者等は昭和30年11月21日に第1回目のくん煙試験を行つた。その結果は第1報¹⁾に報告したところである。しかし Lindane のくん煙は言うまでもなく食糧倉庫の防虫を目的として行うものであるから、当然春季の貯殺害虫が活動を開始する前に行う必要がある。そこで昭和31年4月19日に第2回目

の Lindane のくん煙試験を行つた。本試験は (1) くん煙後の倉庫内 Lindane aerosol の濃度の時間的变化 (2) Lindane をくん煙した場合の倉庫内各場所に配置した漚紙に附着された Lindane 量の定量と、それ等を使用しての殺虫試験 (3) Lindane 粒子の穀物層侵入状態とその殺虫効果 (4) Lindane aerosol 使用倉庫内の被害粒及び害虫についての調査等4項目の試験を行つたもので、前報¹⁾の結果を一層明確になし得たのみでなく、それらの他にも新しく知るところがあつた。それ故これ等の結果を纏め第2報として発表す