

Synthesis of Higher Homologues of Chrysanthemic Acid and Related Compounds.  
Yoshio KATSUDA and Tadayoshi CHIKAMOTO (Research Laboratory of Dainippon Jotyugiku Co. Ltd.) Received July 7, 1958. *Botyu-Kagaku*, 23, 124, 1958 (with English résumé, 128.)

23. 第一菊酸の高級同族体及び関連化合物の合成 勝田純郎・近本惟好 (大日本除虫菊株式会社 研究所) 33. 7. 7. 受理

(+)-*trans*-Chrysanthemic acid から Arndt-Eistert 反応により, (+)-*trans*-homochrysanthemic acid を合成し, これを熱稀硫酸処理して光学活性の (+)- $\delta$ ,  $\delta$ -dimethyl- $\gamma$ -isobutenyl- $\delta$ -valerolactone を得た。これは前報の相当する (±) 化合物に就て決定した  $\delta$ -lactone の構造が正しい事を確認するものである。またこの反応に於て理論的に可能な (+)-*trans*- $\epsilon$ -hydroxy-dihydrohomochrysanthemic acid (mp 176~7°) をも分離し, 同様に (±) 化合物からは (±)-hydroxy acid (mp 151~2°) を分離し得た。更に C-extension により, (±)-, (+)-*trans*- $\beta$ -(3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1)-propionic acid 及び (±)-*cis*-3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-acetic acid を得た。(±)-, (+)-*trans*- $\beta$ -(3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1)-propionic acid からは熱稀硫酸処理で同一の racemic  $\gamma$ -lactone を得, その IR, オゾン酸化, 水添によって (±)- $\gamma$ -(1',1',4'-trimethyl-pent-2'-enyl)- $\gamma$ -butyrolactone である事を証明した。同時にこの反応に於ても副生成物として (±)-, (+)-acid から夫々 (±)-hydroxy acid (mp 97-8°) 及び (+)-hydroxy acid (mp 119-120°) を分離した。

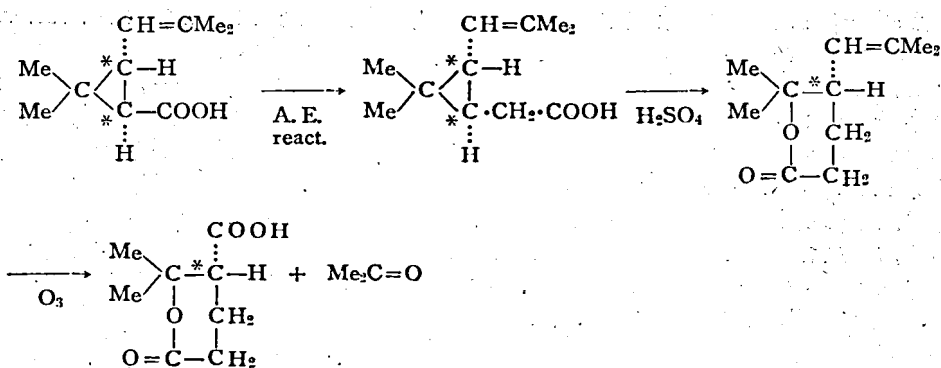
前報<sup>1)</sup>に於て著者等は homochrysanthemic acids 及びその関連化合物の合成について報告したが, *trans*-homochrysanthemic acid の分子模型から立体構造を考察してみると, *trans*-chrysanthemic acid の熱稀硫酸処理で  $\delta$ -hydroxy-dihydro-chrysanthemic acid が生成するのと同様に homo 酸の場合でもやはり cyclopropane 環を持った加水物が理論的に可能であることが判る。そこで著者等は homo 酸の熱稀硫酸処理の反応生成物から  $\delta$ -lactone を除いた酸性の残渣を検索してみると, 果してその中から少量の (±)-*trans*- $\epsilon$ -hydroxy-dihydrohomochrysanthemic acid (mp 151~2°) を分離することが出来た。この hydroxy acid は *p*-toluenesulphonic acid と減圧下に蒸溜すると再び元の (±)-*trans*-homochrysanthemic acid を生ずる。

(+)-*trans*-Chrysanthemic acid から Arndt-Eistert 反応により光学活性の (+)-*trans*-homochrysanthemic acid を得, これを熱稀硫酸処理すると, 光学活性の (+)- $\delta$ -lactone と (+)-*trans*- $\epsilon$ -hydroxy-dihydro-homochrysanthemic acid (mp 176-7°) とを得た。(+) - $\delta$ -lactone の IR は前報で報告した (±)-lactone のそれと完全に一致し, またオゾン酸化によりラセミ化合物の場合と同様に acetone (2,4-dinitrophenylhydrazone, mp. 126°) と (-)-lactonic acid (mp 196-7°) を得た。(+) -

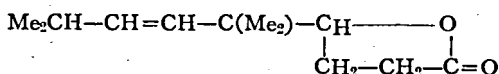
*trans*-homochrysanthemic acid から光学活性の  $\delta$ -lactone が得られた事は, 当然少くとも不斉中心の一つが保持されている事を示すもので, 即ち cyclopropane 環の C<sup>(1)</sup>-C<sup>(2)</sup> の開裂により lactone 化される場合, 不斉中心 C<sup>(1)</sup> は光学活性を失うが不斉中心 C<sup>(2)</sup> の活性は保持されている事になる。従って lactone 化によって光学活性が保持されている事は前報<sup>1)</sup>に於て相当するラセミ化合物について決定した  $\delta$ -lactone の構造が正しい事を更に確認するものである。

更に Arndt-Eistert 反応により homo acids の C-extension を行ひ (±)-, (+)-*trans*- $\beta$ -(3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1)-propionic acid 及び (±)-*cis*-3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-acetic acid を得た。これら higher homologous acids の構造は化学的, 分光学的に証明された。またこれらの酸類を熱稀硫酸で処理すると夫々異った lactone 化が起る。即ち (±)-*trans*- $\beta$ -(3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1)-propionic acid を 5% 熱稀硫酸で 3 時間処理すると, この酸の 82% は lactone (bp 106-7°/3.5 mm.) となる。この lactone の IR の band は  $\gamma$ -lactone (1765cm<sup>-1</sup>) 及び ethylenic double bond (970 cm<sup>-1</sup>) を示した。これと同一条件下に光学活性の酸を lactone 化すると全く活性を失って (±)- $\gamma$ -lactone を得た。この lactone は racemic acid から得られたものとすべ

This is a Japanese version of the article written in English and submitted to Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, vol. 22 which is now in press,



の点に於て完全に一致した。即ち速に臭素を吸収し、触媒水添すれば丁度 1 mole の水素を吸収して dihydro-lactone を与える。Ethylenic double bond の存在はこの lactone が monocyclic である事を示し、かつ出発物質である酸の cyclopropane 環の C<sub>(1)</sub>-C<sub>(3)</sub> bond の開裂を示唆するものであって、これは chrysanthemic acid 及び homochrysanthemic acid の場合と異っている。この  $\gamma$ -lactone はオゾン酸化により *isobutyric acid*, *isobutylaldehyde* (2,4-dinitrophenylhydrazone, mp 181~2°) 及び C<sub>3</sub>-lactic acid (*p*-phenylphenacylester, mp 210~211°) を与えた。以上の実験結果からこの lactone の構造は



である事が証明される。この場合 lactone 化は *cyclopropane* 環の C<sub>(1)</sub>-C<sub>(3)</sub> bond の開裂とこれに附随して double bond の位置が転位し、 $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}- \rightarrow \text{Me}_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  になり、同時に carboxyl oxygen の C<sub>(1)</sub> への attack により  $\gamma$ -lactone が形成される。夫々の lactone 化反応の際の副生物として (±) 及び (+)-hydroxy acid (mp 97~8°, 119~120°) が得られた。同一反応により (±)-*cis*-3-*isobutenyl*-2,2-dimethylcyclobutane-1-acetic acid から hydroxy acid (mp. 98~9°) 及び lactone を得たがこの構造は未だ明らかでない。

(±)-*trans*-Homochrysanthemic acid の光学分割は quinine salt の分別結晶により (+)-*trans* acid quinine salt を得、これを塩酸で分解して光学的に純粋な (+)-*trans* homochrysanthemic acid ( $[\alpha]_D^{25} +23.8^\circ$ ) を得た。不純な (-)-*trans* acid は (-)- $\alpha$ -phenylethylamine salt とし、これを分別結晶して純粋な (-)-*trans* acid (-)- $\alpha$ -phenylethylamine salt を得、これを分解して純粋な (-)-*trans* homochrysanthemic acid ( $[\alpha]_D^{25} -23.3^\circ$ ) を得た。又同様の操作により (±)-*trans*- $\beta$ -(3-*isobutenyl*-2,2-

dimethylcyclopropane-1)-propionic acid の光学分割を行い、(-)-*trans* acid quinine salt を経て純粋な (-)-*trans* acid ( $[\alpha]_D^{25} -40.4^\circ$ ) を得た。又不純の (+)-*trans* acid は (-)- $\alpha$ -phenylethylamine salt とし、これの分解により純粋な (+)-*trans* acid ( $[\alpha]_D^{25} +40.7^\circ$ ) を得た。

#### 実 験

融点及び沸点は補正しなかった。IR は Shimadzu double beam spectrophotometer (Model AR-275) で行なった。微量元素分析は京都大学三井研究室を煩した。記して感謝の意を表す。

#### (+)-*trans*-Homochrysanthemic acid

前報<sup>1)</sup> と同一操作により (+)-*trans*-chrysanthemoyl chloride (28.0 g) に nitrosomethylurea 120 g から作った diazomethane を作用させて (+)-*trans*-homochrysanthemic acid 17.6 g を得た。64% (使用した酸塩化物に対し) bp 105~6°/3 mm,  $n_D^{20} 1.4715$ ,  $[\alpha]_D^{20} +23.3^\circ$  (*c*, 3.00, ethanol), equiv. Found 182.5 Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>CO<sub>2</sub>H, 182.3, IR-spectrum (cm<sup>-1</sup>) 2970, 1720, 1450, 1235, 1165, 1130. *p*-Bromophenacylester, mp 48~9° (Anal. Found; C, 59.91; H, 6.10; Calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>Br; C, 60.16; H, 6.11)

#### (+)- $\delta$ , $\delta$ -Dimethyl- $\gamma$ -isobutenyl- $\delta$ -valero-lactone (I)

(+)-*trans*-homochrysanthemic acid 3.0 g を 5% (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 65 ml と 3 時間還流加熱した後 ether で抽出する。Ether 溶液は 5% NaOH, 水で洗滌後乾燥し、減圧蒸溜すると 12.6 g を得る。bp 81~2°/2mm,  $n_D^{20} 1.4585$ ,  $[\alpha]_D^{25} +37.2^\circ$  (*c*, 1.80, ethanol), IR-spectrum (cm<sup>-1</sup>) 3000, 1775, 1470, 1380, 1280, 1110, 830. この lactone は Denigés 試薬と 2 分間加熱すると褐色沈澱を与え徐々に臭素を吸収する。

(I) のオゾン酸化: 11.0 g を chloroform 20 ml に溶かし、0° で数時間過剰のオゾンで処理する。室

温で減圧下に chloroform を除去し、水を加え一夜放置後温浴上に温めて ozonide を分解し、蒸溜する。溜出液から acetone を 2,4-dinitrophenylhydrazone (mp 126°) として分離し、之は標本試料と混融しても mp の降下を来たさなかった。残渣からは (-)- $\delta$ ,  $\delta$ -dimethyl- $\gamma$ -carboxy- $\delta$ -valerolactone (mp 197~8° 0.5 g) を得た。Equiv. Found. 174.2 Calcd. for  $C_7H_{11}O_2$  ( $CO_2H$ ) 172.2. (Anal. Found, C, 55.72; H, 7.01; Calcd. for  $C_8H_{12}O_4$ ; C, 55.80; H, 7.03). IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 3100, 2900, 1750, 1020, 985, 950, 840,

(+)-*trans*- $\epsilon$ -Hydroxy-dihydrohomochrysanthemic acid

(+)-*trans*-Homochrysanthemic acid (3.0 g) を 5% (v/v)  $H_2SO_4$  65 ml と 3 時間還流加熱した後 ether で抽出する。Ether 溶液を 5% NaOH にとり酸性にして ether で抽出する。Ether を溜去すれば (+)-*trans*- $\epsilon$ -hydroxy-dihydrohomochrysanthemic acid (0.3g) を得る。mp 176-7° (ethyl acetate),  $[\alpha]_D^{25} + 24.0^\circ$  (c. 1.00, ethanol), (Anal. Found, C, 66.02; H, 10.09; Calcd. for  $C_{11}H_{20}O_3$ ; C, 65.97; H, 10.07), equiv. Found 200.8 Calcd. for  $C_{10}H_{18}O$  ( $CO_2H$ ), 200.3. この hydroxyacid は Denigés 試薬で positive, Nessler 試薬で negative の反応を示し、*p*-toluene-sulfonic acid と減圧下に蒸溜すると脱水されて再び元の (+)-*trans*-homochrysanthemic acid を与え、これは IR の一致により証明された。

( $\pm$ )-*trans*- $\epsilon$ -Hydroxy-dihydrohomochrysanthemic acid

上と同様の操作により ( $\pm$ )-*trans*-homochrysanthemic acid (3.0g) から ( $\pm$ )-*trans*- $\epsilon$ -hydroxy-dihydrohomochrysanthemic acid (0.3g) を得る。mp 151~2° (ethyl acetate), (Anal. Found, C; 66.02, H, 10.24; Calcd. for  $C_{11}H_{20}O_3$ ; C, 65.97; H, 10.07), equiv. Found. 201.1 Calcd. for  $C_{10}H_{18}O$  ( $CO_2H$ ) 200.3. この hydroxy acid は Denigés 試薬で positive, Nessler 試薬で negative の反応を示し、*p*-toluenesulfonic acid と減圧下に蒸溜すると脱水されて ( $\pm$ )-*trans*-homochrysanthemic acid となる。

( $\pm$ )-*trans*- $\beta$ -(3-*iso*Butenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1)-propionic acid (II)

前報<sup>1)</sup>と同様の操作により ( $\pm$ )-*trans*-homochrysanthemoyl chloride (bp 96~7°/6mm, 47g) と diazomethane (nitrosomethylurea 150g から合成) から II 30.4 g を得た。66% (使用した酸塩化物に対し)。bp 121~2°/5mm,  $n_D^{25}$  1.4716, IR-spectrum

( $cm^{-1}$ ) 2950, 1700, 1460, 1380, 1295, 930, 850. この酸は徐々に結晶する。mp 50~1° (pet. ether). Equiv. Found 196.9 Calcd. for  $C_{11}H_{19}CO_2H$  196.3. *p*-Bromophenacyl ester mp 53~9° (Anal. Found, C, 61.03; H, 6.45; Calcd. for  $C_{20}H_{27}O_3$  Br; C, 61.07; H, 6.41).

(II) の接触還元: II 1.0g を ethyl acetate 20 ml に溶かし、Adams の白金触媒を加えて振盪、水素化すると 16° に於て 121 ml の水素 (1 mole) を吸収し dihydro acid を定量的に生成する。bp 125~6°/5mm.,  $n_D^{25}$  1.4488. equiv. Found. 198.2 Calcd. for  $C_{11}H_{21}CO_2H$  198.3. IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2950, 1700, 1465, 1380, 1290. *p*-Bromophenacyl ester, mp 53~4° (Anal. Found, C, 60.96; H, 6.71; Calcd. for  $C_{20}H_{27}O_3$  Br; C, 60.76; H, 6.88).

(+)-*trans*- $\beta$ -(3-*iso*Butenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1)-propionic acid (III)

上記の racemic acid と同様操作により (+)-*trans*-homochrysanthemoyl chloride (bp 78~80°/5mm 22g) と diazomethane (nitrosomethylurea 100g から合成) から III 17.4g を得た。81% (使用した酸塩化物に対し)。bp 125~6°/3mm,  $n_D^{25}$  1.4712,  $[\alpha]_D^{25} + 44.3^\circ$  (c. 3.10, ethanol), IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2950, 1700, 1460, 1380, 1295, 930, 850. Equiv. Found. 196.8 Calcd. for  $C_{11}H_{19}$  ( $CO_2H$ ) 196.3. *p*-Bromophenacyl ester, mp 35~6° (Anal. Found, C, 60.83; H, 6.37; Calcd. for  $C_{20}H_{25}O_3$  Br; C, 61.07; H, 6.41)

(III) の接触還元: III 1.0g を ethyl acetate 2.0ml に溶かし、Adams の白金触媒を加えて振盪、水素化すると 16° に於て 122 ml の水素 (1 mole) を吸収し dihydro acid を定量的に生成する。bp 125~6°/5mm.,  $n_D^{25}$  1.4489,  $[\alpha]_D^{25} + 4.9^\circ$  (c. 3.07, ethanol), equiv. Found. 197.9 Calcd. for  $C_{11}H_{21}CO_2H$  198.3 IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2950, 1700, 1465, 1380, 930. *p*-Bromophenacyl ester, mp 46~7° (Anal. Found, C, 60.79; H, 6.73 Calcd. for  $C_{20}H_{27}O_3$  Br; C, 60.76; H, 6.88).

( $\pm$ )- $\gamma$ -(1',1',4'-Trimethyl-pent-2'-enyl)-butyrolactone (IV)

a) ( $\pm$ )-*trans*- $\beta$ -(3-*iso*Butenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1)-propionic acid からの合成: I と同様操作により II 5.0g から IV 4.1g を得た。bp 106~7°/3.5mm.,  $n_D^{25}$  1.4705, IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2950, 1765, 1740, 1460, 1388, 1280, 1175, 970. この lactone は臭素を速に吸収する。副生物として ( $\pm$ )-hydroxy acid (0.5g) を得た。mp 97~8° (pet. ether-ethyl acetate) (Anal. Found, C, 67.14; H,

10.23; Calcd. for  $C_{12}H_{22}O_3$ ; C, 67.25; H, 10.35). equiv. Found. 215.2 Calcd. for  $C_{11}H_{21}O$  ( $CO_2H$ ) 214.3. IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2900, 1730, 980, 895, 860, 835, 790.

b) (+)-*trans*- $\beta$ -(3-*iso*Butenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1-)-propionic acid からの合成: a) と同様の操作により III 4.5g から IV 3.0g を得た. bp  $106\sim 7^\circ/3.5mm.$ ,  $n_D^{20}$  1.4716. この lactone は a) から得られた lactone と沸点, 屈折率 IR-spectrum 及びオゾン酸化物(下記)に於て完全に一致した. 副生物として (+)-hydroxy acid (0.3g) を得た. mp  $119\sim 120^\circ$  (pet. ether-ethyl acetate),  $[\alpha]_D^{15} + 17.0^\circ$  (c. 3.00, ethanol), (Anal. Found; C, 67.32; H, 10.13; Calcd. for  $C_{12}H_{22}O_3$ ; C, 67.25; H, 10.35). Equiv. Found. 213.8. Calcd. for  $C_{11}H_{21}O$  ( $CO_2H$ ) 214.3.

(IV) の接触還元: IV 0.5g を ethyl acetate 10ml に溶かし, Adams の白金触媒を加えて振盪, 水素化すると  $18^\circ$  に於て 62ml の水素 (1 mole) を吸収し, dihydro lactone を定量的に生成する. bp  $129\sim 130^\circ/5mm.$ ,  $n_D^{20}$  1.4565, IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2950, 1760, 1730, 1470, 1388, 1290, 1175.

(IV) のオゾン酸化: IV 1.0g を chloroform 20ml に溶かし,  $0^\circ$  で数時間過剰のオゾンで処理する. 室温で減圧下に chloroform を除去し, 水を加え一夜放置して分解する. 蒸溜すると, 溜出液から *iso*-butyric acid (bp  $154\sim 5^\circ$ ) 及び *iso*-butylaldehyde (2,4-dinitrophenylhydrazone mp  $181\sim 2^\circ$ ) を分離した. 残渣からは  $C_8$ -lactonic acid を *p*-phenylphenacylester (mp  $210\sim 211^\circ$ ) として分離した. (Anal. Found; C, 78.81; H, 6.31; Calcd. for  $C_{22}H_{22}O_3$ ; C, 79.01; H, 6.63).

(±)-*cis*-3-*iso*Butenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-acetic acid (V)

II, III と同様の操作により (±)-*cis*-3-*isobutenyl*-2,2-dimethylcyclo-butane-1-carboxylic acid chloride (bp  $89\sim 91^\circ/7.5mm.$ , 29g) と diazomethane (nitrosomethylurea 120g から合成) から V 17.6g を得た. 62%(使用した酸塩化物に対し). bp  $113\sim 4^\circ/3.5mm.$ ,  $n_D^{20}$  1.4745, IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2950, 1700, 1450, 1290, 1220, 1160, 935, 845, equiv. Found. 196.8 Calcd. for  $C_{11}H_{19}$  ( $CO_2H$ ) 196.3.

(V) の接触還元: V 0.7g を ethyl acetate 20ml に溶かし, Adams の白金触媒を加えて振盪, 水素化すると  $18^\circ$  に於て 87ml の水素 (1 mole) を吸収し, dihydro acid を定量的に生成する. bp  $132\sim 3^\circ/5mm.$ ,  $n_D^{20}$  1.4541, equiv. Found. 198.6 Calcd. for

$C_{11}H_{21}CO_2H$  198.3. IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2950, 1710, 1465, 1290, 1215, 1130, 935.

(V) の硫酸処理: V 5.0g を 5% (v/v)  $H_2SO_4$  65ml. と 3時間還流加熱し, lactone 4.0g を得た. bp  $102^\circ/3.5mm.$ ,  $n_D^{20}$  1.4672, IR-spectrum ( $cm^{-1}$ ) 2950, 1780, 1720, 1470, 1390, 1280, 1100, 980, 960. この lactone は速に臭素を吸収する. また同時に副生物として hydroxy acid 0.9g を得た. mp  $98\sim 9^\circ$  (Anal. Found; C, 67.07; H, 10.49; Calcd. for  $C_{12}H_{22}O_3$ ; C, 67.25; H, 10.35)

(±)-*trans*-Homochrysanthemic acid の光学分割  
Quinine 32.4g を温 ethanol 40ml. に溶かした溶液を (±)-*trans*-homochrysanthemic acid 18.2g を ethanol 25ml に溶かした溶液の中に加え, 濾過後一夜放置し, 結晶を濾別する. F-I 21.0g, mp  $89\sim 102^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} -113.3^\circ$ . 濾液に水 15ml を加えて F-II 19.5g を得る. mp  $76\sim 81^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} -144.0^\circ$ . F-I を 3:2 水-ethanol から再結晶を繰返し, 純粋な (+)-*trans*-homochrysanthemic acid quinine salt 12.9g を得た. mp  $117\sim 9^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{12} -106.7^\circ$ . この quinine salt に 2N-HCl を加えて ether 中で振盪し, 分解する. Ether 溶液は水洗後芒硝で脱水し, ether を溜去し, (+)-*trans*-homochrysanthemic acid 4.3g を得た. bp  $114^\circ/3.5mm.$ ,  $[\alpha]_D^{15} +23.8^\circ$  (c. 2.94, ethanol),  $n_D^{20}$  1.4718. F-II の分解によって得られた不純な (-)-*trans*-homochrysanthemic acid 7.0g に (-)- $\alpha$ -phenylethylamine ( $[\alpha]_D^{15} -38.9^\circ$ ) 4.7g 及び 3:2 水 ethanol 30ml を加え, 一夜放置する. 第一結晶 10.0g (mp  $113\sim 126^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} -18.7^\circ$ ) を 3:2 水-ethanol から再結晶を繰返し, 純粋な (-)-*trans*-homochrysanthemic acid (-)- $\alpha$ -phenylethylamine salt (5.0g) を得た. mp  $129\sim 130^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} -44.2^\circ$ . この salt を分解して (-)-*trans*-homochrysanthemic acid 3.0g を得た. bp  $107^\circ/3.0mm.$ ,  $[\alpha]_D^{15} -23.3^\circ$  (c. 3.00, ethanol),  $n_D^{20}$  1.4718.

(±)-*trans*- $\beta$ -(3-*iso*Butenyl-2,2-dimethylcyclopropane-1-)-propionic acid (II) の光学分割

Quinine 32.4g を ethanol 40ml に溶かした溶液を, II 19.6g を ethanol 25ml に溶かした溶液の中に加え, 濾過後一夜放置し, 結晶を濾別する. (F-I, 20.0g) mp  $84\sim 94^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} -124.0^\circ$ . 濾液に水 15ml を加えて F-II, 20.0g を得る. mp.  $76\sim 88^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} -106.0^\circ$ . 上と同一の操作により F-I から (-)-*trans*- $\beta$ -(3-*isobutenyl*-2,2-dimethyl-cyclopropane-1)-propionic acid 3.6g を得た. bp  $118\sim 9^\circ/4.5mm.$ ,  $[\alpha]_D^{15} -40.4^\circ$  (c. 3.22, ethanol),  $n_D^{20}$  1.4715. F-II からは同様にして (+)-*trans*- $\beta$ -(3-*isobutenyl*-

2,2dimethylcyclopropane-1)-propionic acid 2.7g を得た。bp 118~9°/4.5 mm.,  $[\alpha]_D^{25} +40.7^\circ$  (c, 3.10, ethanol),  $n_D^{20}$  1.4714.

本研究を行うに当り御懇篤な御指導を賜った京都大学化学研究所長武居三吉教授、大野稔教授及び井上雄三博士に深甚の謝意を表す。又発表を許可された大日本除虫菊株式会社上山勘太郎社長に深謝する。

Résumé

(+)-trans-Homochrysanthemic acid, when boiled in dilute sulphuric acid, gives (+)-trans-ε-hydroxy-dihydrohomochrysanthemic acid, mp 176-7°, together with (+)-δ, δ-dimethyl-γ-isobutenyl-δ-valerolactone. The formation of optically active lactone from (+)-trans-homochrysanthemic acid provides another cogent evidence for the structure of the lactone previously deduced on the racemic compound.

The Arndt-Eistert reaction of the homo-acids gives further higher homologues such as (±)-, (+)-trans-β-(3-isobutenyl-2,2-dimethyl-cyclopropane-1)-propionic acids and (±)-cis-3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-acetic acid. Both trans-acids give, in boiling dilute sulphuric acid, the same (±)-γ-(1',1',4'-trimethyl-pent-2'-enyl)-butyrolactone together with the corresponding hydroxy-acids, optically inactive and active respectively. Complete resolution of (±)-trans-homochrysanthemic acid and (±)-I was achieved by means of optically active α-phenylethylamine.

文 献

- 1) Y. Katsuda, T. Chikamoto and Y. Inouye, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan. 22, 185 (1958); Botyu-Kagaku 23, 5 (1958).

The Toxicity of Allethronyl Homochrysanthemates and the Related Compounds\* Yoshio KATSUDA, Tadayoshi CHIKAMOTO (Research Laboratory of Dainippon Jotyugiku Co. Ltd.) and Sumio NAGASAWA (Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received July 7, 1958. Botyu-Kagaku, 23, 128, 1958 (with English résumé, 133)

24. ホモ第一菊酸エステル及び関連化合物の昆虫に対する毒性 勝田純郎・近本惟好(大日本除虫菊株式会社研究所) 長沢純夫(京都大学化学研究所) 33. 7. 7 受理

前報に於て報告したホモ第一菊酸類と(±)-allethroloneとのエステル類及びその関連化合物類のイエバエに対する毒性を topical application method によって試験した。Allethronyl homochrysanthemate は毒性を有し、光学的には d 系の方が l 系よりも毒性が優れている。更に C-extension によって得られた酸類のエステルは毒性を失う。Pyrethroid type のエステルとして cyclopropane 環の代りに cyclobutane 環であっても、他の必要条件が揃っておれば毒性がある事を新しく発見した。然しこの場合も ester linkage が更に延長されて、homo-cyclobutane 酸エステルになると毒性を失う。又関連 lactone 類は全く毒性を示さなかった。

Pyrethroids の立体配置と昆虫に対する毒性との関係を明にするため、著者等は cyclopropane 環と cyclopentenolone 環を結ぶ ester linkage の延長を試み前報<sup>1)</sup>に於て第一菊酸の carbon chain extension を行った。第一菊酸の高級同族体は Arndt-Eistert 反応により合成し、その構造は関連化合物と共に前報<sup>1)</sup>に於て明にした。これらの酸類は thionyl chloride を作用させて夫々の acid chlorides を作り、La Forge<sup>2)</sup>の方法により(±)-allethrolone とエステル化を行った。得られた ester 類は chromatograph 法により活性 alumina の層を通過させて精製し、純度は polar-

ograph 法により定めた。これらの allethrin 高級同族体の定量分析に関しては、予め polarograph 法によって検討を加えた結果 allethrin の場合と同様の方法で α-dl-trans-allethrin を標準として正確に定量し得ることを確めた。

これらの ester 類及び関連化合物のイエバエ Musca domestica vicina Macq. に対する毒性を micrometer syringe を用いる topical application method にて試験し、30 分後の median knockdown concentration 及び 24 時間後の median lethal concentration を求め、これらの α-dl-trans-allethrin に対する相

\* This is a Japanese version of the article written in English and submitted to Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, vol. 22 which is now in press.