

(3) 安定剤として使用される化合物の volatility が低いことが安定効果発現に対して重要である。

(4) 本研究において使用された安定剤は、長期間、40° の貯蔵試験において良結果を示し又長期間の常温貯蔵から 40° 貯蔵に換えても引つゞき安定効果若しく実用価値充分である。

(5) メチルパラチオン、マラソンの分解の支配的因子である H<sup>+</sup>が増量剤表面に吸着された前記界面活性物質に吸引され、同時に原体がその表面から隔離されることにより安定効果が表れるものと推定した。

#### 文 献

- 1) 松本清蔵：防虫科学 23, 81 (1958)
- 2) 松本清蔵，大久保達雄，本田一郎：防虫科学 23, 74 (1958)
- 3) 松本清蔵，本田一郎，大久保達雄：日本応用動物昆虫学会誌 II, 179 (1958)
- 4) 松本清蔵外：防虫科学 22, 327 (1957)

#### Résumé

Some organophosphorus insecticides which are stable in the technical form show marked decomposition on the mineral carriers such as acid clay, talc, kieselguhr, bentonite, attaclay, used in the preparation of dust formulations. The author has studied on the stabilization of methyl parathion or malathion dust formulations. The extent and rate of decomposition which are influenced by the acid catalytic activity of mineral carrier can be controlled by chemical treatment of the carrier. In the

previous reports the author had confirmed the non ionic surface active agents were very effective in stabilizing malathion or methyl parathion. In this report, for a more detailed study polyoxyethylene lauryl ether  $\bar{P}=3.1, 7.1, 10.2, 15.0, 20.1, 30.1$  and polyoxyethylene alkyl phenyl ether  $R=C_8H_{17}, \bar{P}=4.3, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 15.0, R=C_9H_{19}, C_{12}H_{25}, \bar{P}=10$  were tested. Also clay was chosen as representative of mineral carriers. Data obtained are given in Table 2, 3, 4, 5. The results are as follows :

(1) Nonionic surface active agents  $\bar{P}=7\sim 10$  as stabilizers are superior to others. The optimum quantity of stabilizers is 0.7% or  $1.4 \times 10^{-3}M$ .

(2) Nonionic surface active agents were very effective in stabilizing malathion or methyl parathion during storage in long term at 40°

(3) Volatility of stabilizer is an important factor. For example, water or acetone, both of which deactivate carriers satisfactorily, would not prove successful ordinary because of their rapid escape. From this standpoint, nonionic surface active agents are very suitable.

(4) When methyl parathion or malathion and stabilizer are impregnated on the surface of carrier, stabilizer is predominantly adsorbed on the carrier and so, the active ingredient is isolated from its surface. This phenomenon would result in the stability of methyl parathion or malathion dust formulation.

Synthesis of *trans,trans*- and *trans,cis*-Chrysanthemumdicarboxylic Acids. Toshio SUGITA, Yuzo INOUE and Minoru OHNO (Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Oct. 24, 1958. *Botyu-Kagaku*, 23, 223, 1958 (with English résumé, 226)

40. 新合成法による第二菊酸の合成\* 杉田利夫・井上雄三・大野稔 (京都大学化学研究所) 33.10.24 受理

*trans,trans*-及び *cis,trans*- $\alpha$ -methylmuconic acid esters に dimethyldiazomethane を作用させると、選択的に *rd*-二重結合に附加しそれぞれ *d*<sup>2</sup>-pyrazoline esters を得た。これらを熱分解及び加水分解して前者からは *trans,trans*-第二菊酸 (mp 206~8°), 即ち天然第二菊酸のラセミ体が、後者からは側鎖二重結合が *cis* 構造を持つ第二菊酸の新異性体 *trans,cis*-第二菊酸 (mp 191°) が得られた。

第二菊酸には理論的に4種の幾何異性体が存在し得る。これらの異性体のうち、側鎖二重結合が *trans* 構

造を持つ2種の異性体即ち *trans,trans*-及び *cis,trans*-異性体は既に1955年著者らによって合成され<sup>1)</sup>

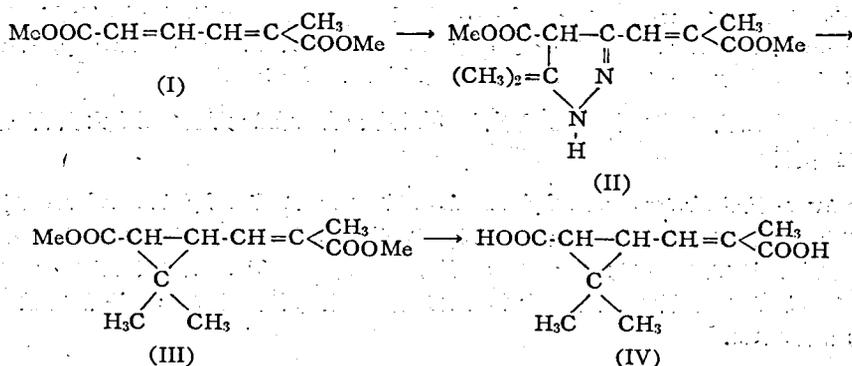
\* This is a Japanese version of Studies on Synthetic Pyrethroids, Part XII, written in German and submitted to *Ann.*, Bd. 618, which is now in press. A preliminary short communication appeared in *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 22, 269 (1958)

その幾何構造も実験的に証明された<sup>3,4)</sup>。しかしこの合成法によっては残された2種の *cis*-側鎖異性体即ち *trans, cis*-及び *cis, cis*-異性体を得ることは、その出発物質である  $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid が *trans* 構造のものしか得られないので不可能であった。そこで他の方法によって *cis*-側鎖の第二菊酸を得ようと試みた。

$\alpha$ -Methylmuconic acid ester の  $\gamma\delta$ -二重結合に dimethyldiazomethane を附加させ cyclopropane ring を形成させれば第二菊酸を得ることが出来るはずである。

各種置換基を持つ共役二重結合系へ脂肪族 diazo 化合物の附加反応機構についての研究は少い。ただ普通の ethyl muconate へ dimethyldiazomethane 或は diazomethane を附加させた場合には 1,4-附加が起ることが報告されている<sup>4)</sup>。しかし  $\alpha$ -methylmuconic acid ester の場合はこれに反し分子対称を持たず、又  $\alpha$ -methyl-*cis, cis*-muconic acid の lactone 化の場合について既に論じた<sup>5)</sup> ことから明らかなように *electron releasing effect* を持つ methyl 基が  $\alpha$ -位に置換しているため  $\alpha$ -carboxyl 基によって惹起された  $\alpha\beta$ -二重結合の *polarization* は  $\gamma\delta$ -二重結合のそれと比べていちるしく弱められている。さきに著者ら<sup>6)</sup> が *polarizing group* の置換した共役二重結合系に対する脂肪族 diazo 化合物附加の反応機構について実験的に発展させた理論を  $\alpha$ -methylmuconic acid の system に適用すると dimethyldiazomethane は  $\gamma\delta$ -二重結合へ優先的に附加しなければならない。このことはこの経路による第二菊酸の合成が可能であることを示唆している。

Methyl  $\alpha$ -methyl-*trans, trans*-muconate (I<sub>t,t</sub>)<sup>6)</sup>\*



\*  $\alpha$ -Methylmuconic acid の *cis* 及び *trans* の記号は普通に二重結合の順序に従って記す。しかし第二菊酸では最初 cyclopropane ring の configuration を、次に側鎖二重結合のそれを示すためその順序は出発物質での順序と逆になる。たとえば  $\alpha$ -methyl-*cis, trans*-muconic acid から誘導された第二菊酸は *trans, cis*-酸である。

に dimethyldiazomethane を xylone 中で低温で作用させると mp 144~5° の pyrazoline ester (II<sub>t,t</sub>) が得られる。この構造は IR-spectrum で明瞭に N-H 及び C=N band が認められること及び UV 吸収 ( $\lambda_{\text{max}}$  213m $\mu$ , 299m $\mu$ ) から 4<sup>2</sup>-pyrazoline 構造であることが確認され、また dimethyldiazomethane が予想通り  $\gamma\delta$ -二重結合に選択的に附加したことは次の反応過程から明らかである。

この pyrazoline ester (II<sub>t,t</sub>) を Cu 触媒と共に 160~170° で加熱分解すると *trans, trans*-第二菊酸メチルエステル (III<sub>t,t</sub>) が得られる。この ester 及びこれを alkali 加水分解して得られる *trans, trans*-第二菊酸 (IV<sub>t,t</sub>) (mp 206~8°) はそれぞれ著者らがさきに報告した合成法による標本試料との混融試験及びその IR 及び UV-spectra の比較によって全く同一物であることを確認した。

Methyl  $\alpha$ -methyl-*trans, trans*-muconate から天然第二菊酸のラセミ体が得られたことは、さきの方法によって完全合成し、それによって決定した天然第二菊酸の側鎖二重結合が *trans* 構造を持つという結論を更に確証している。

Methyl  $\alpha$ -methyl-*cis, trans*-muconate (I<sub>c,t</sub>) に上と同様に dimethyldiazomethane を附加させると mp 99~100° の pyrazoline ester (II<sub>c,t</sub>) が得られる。この pyrazoline ester を *trans, trans*-異性体の場合と同じ方法で熱分解し、ついで加水分解すると mp 191° の酸を得た。この酸を *trans, trans*-及び *cis, trans*-第二菊酸と混融すると顕著な融点降下を示し、この酸がこれらの第二菊酸異性体と異ったものであることを示している。この酸及びその methyl ester の IR-spectra は *trans, trans*-及び *cis, trans*-第二

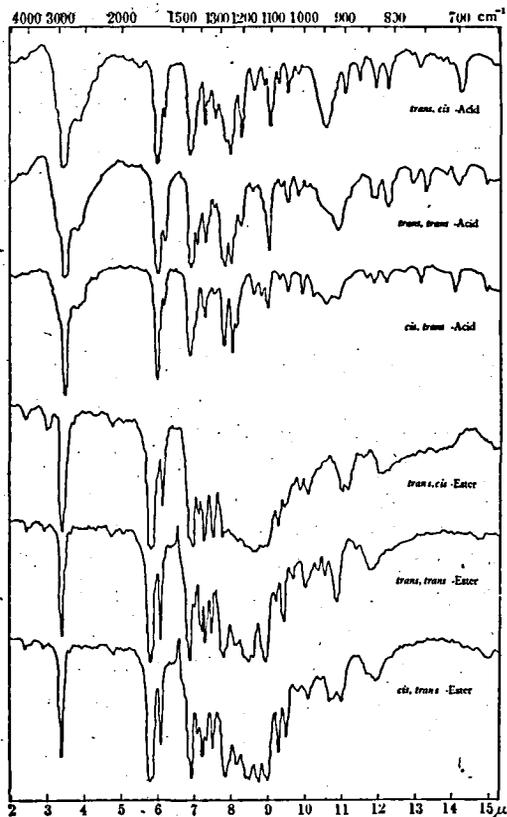


Fig. 1. Infra-red spectra of the isomeric chrysanthemumdicarboxylic acids in nujol mull and their methyl esters in carbon tetrachloride solution.

菊酸及びその methyl esters のそれらとそれぞれ非常に良く似ているが細部で明らかな相違が認められる。また UV 吸収の  $\lambda_{max}$  236  $\mu$  はこの酸が *trans*, *trans*- 及び *cis*, *trans*-第二菊酸と同じ *chromophore* を持つことを示し、分子吸光係数は *cis*-側鎖から期待される値と良く一致している。従ってこの酸は *cyclopropane ring* について *trans*, 側鎖二重結合に関して *cis* 構造を持った *trans*, *cis*-第二菊酸であることが明らかである。

Acid	mp	$\lambda_{max}$	$\epsilon$	Dimethylester
<i>trans</i> , <i>trans</i>	206~8°	237 $\mu$	15,400	mp 78~9°
<i>cis</i> , <i>trans</i>	208~9°	234	14,700	bp 100.5~101.5°/0.5mm $n_D^{20}$ 1.4882
<i>trans</i> , <i>cis</i>	191°	236	9,500	bp 101~2°/1mm $n_D^{20}$ 1.4748

*trans*, *cis*-第二菊酸に関してはさきに松井ら<sup>7)</sup> が *trans*-caronylpropionitrile から出発して mp. 175~7° の酸を得たと報告しているが、この合成過程で立体特異的に *trans*, *cis*-異性体だけが得られることには

疑問があり、かつ著者らが得た純粋な *trans*, *trans*-酸 (mp 206~8°) と *trans*, *cis*-酸 (mp 191°) とを等量混融すると mp 176~80° を示すことから、松井らの酸には *trans*, *trans*-異性体が夾雑しているものと考えられる。事実松井らも X 線回折で彼らの酸が heterogeneous であったので再結晶によって分離精製しようと試みたが果さなかったと記載していることからもうなづかれる。

興味あることはこの *trans*, *cis*-第二菊酸は、出発物質である  $\alpha$ -methyl-*cis*, *trans*-muconic acid が同じ条件のもとでは容易に *trans*, *trans*-異性体に異性化するのに反し、強 alkali と煮沸しても二重結合の異性化は起らず *cis* 構造をそのまま保持していることである。このことは第二菊酸の側鎖二重結合が特別な性質を持ち、Br<sub>2</sub> も H<sub>2</sub> も附加し得ないことと関連しているように考えられる。

### 実 験

Mp 及び bp は補正しなかった。UV 吸収は ethanol 溶液として Beckmann model DU quartz spectrophotometre で、IR 吸収は Shimadzu model AR-275 double beam recording spectrophotometre で行った。微量分析は三井研究室を煩わした。

Methyl  $\alpha$ -methylmuconates へ dimethyldiazomethane の附加

#### a) *trans*, *trans*-異性体への附加

Acetone-hydrazone 5.3 g から Guha 及び Sankaran の方法<sup>8)</sup> によって調製した dimethyldiazomethane の xylene 溶液に methyl  $\alpha$ -methyl-*trans*, *trans*-muconate (I<sub>c-t</sub>) 4.9 g を -15~-20° に冷却、良く攪拌しながら加え、さらに3時間冷却攪拌を続けた後、室温に一夜放置する。反応生成物を濾過し、濾液を減圧で濃縮し冷却すると pyrazoline ester (II<sub>c-t</sub>) の結晶を得る。Methanol 或は ethyl acetate から再結し mp 144~5° を示す。薄片状結晶。収量 3.7 g (56%) Anal. Found C 56.59, H 7.01, Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> C 56.68, H 7.14.

IR-spectrum: N-H 3270; carboxyl C=O 1712; C=N 1675 cm<sup>-1</sup>.

UV-spectrum:  $\lambda_{max}$  213  $\mu$  (end absorption)  $\epsilon$  13,200; 299  $\mu$   $\epsilon$  9,600.

#### b) *cis*, *trans*-異性体への附加

Methyl  $\alpha$ -methyl-*cis*, *trans*-muconate (I<sub>c-t</sub>) 31.4g に *trans*, *trans*-異性体の場合と同じ条件で 37g の acetone-hydrazone から調製した dimethyldiazomethane を附加させる。反応生成物から xylene を除き、冷却して得た結晶を methanol から再結し

mp 99~100° の pyrazoline ester (II<sub>t-c</sub>) を得る。板状結晶。収量 21.4g (49%) Anal. Found C 56.65, H 7.27, Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> C 56.68, H 7.14.

IR-spectrum : N-H 3230; carboxyl C=O 1715; C=N 1672 cm<sup>-1</sup>.

UV-spectrum : λmax. 213 mμ (end absorption) ε 10,700; 299 mμ ε 10,200.

#### Pyrazoline esters の熱分解

a) Methyl α-methyl-*trans,trans*-muconate から生成した mp 144~5° の pyrazoline ester (II<sub>t-t</sub>) 1.0g を Cu 粉 0.1g と共に 160~170° に加熱すると激しく N<sub>2</sub> を放出し分解する。N<sub>2</sub> の放出が認められなくなった後、分解生成物から Cu 粉及び petroleum ether 不溶の樹脂状物を除き、得られた油状物を減圧蒸溜する。bp 104~8°/1mm. n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4855. 収量 0.71g (79%) 蒸溜物は更に精溜を繰返し精製すると一部結晶し mp 78~9° を示す。これは (±)-*trans,trans*-第二菊酸メチルエステル (III<sub>t-t</sub>) (mp 78~9°) の標本試料<sup>1)</sup> と混融し融点降下を示さなかった。

b) Methyl α-methyl-*cis,trans*-muconate から得られた pyrazoline ester (II<sub>t-c</sub>) 5.0g を Cu 粉 0.5g と共に 160~170° に加熱分解する。分解生成物を上と同様に処理し一種の油状物質を得た。bp 103~5°/1mm, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4758 収量 3.1g (70%)

#### Esters の加水分解

a) Bp 104~8°/1mm の ester 0.58g を 5% methanolic NaOH 5.5 cc と湯浴上で 2 時間加熱加水分解する。減圧で溶媒を除き、残渣を水に溶解し中性物を除いた後 dil. HCl で酸性にし ether 抽出する。Ether を除去した後 ethyl acetate から再結し目的の酸 (IV<sub>t-t</sub>) を得た。mp 206~8° (標本試料<sup>1)</sup> との mixed mp 206~8°) 収量 0.35g (69%)

IR- 及び UV-spectra は完全に標本試料のそれと一致した。

b) 上と同様にして bp 103~5°/1mm の ester 3.0g を加水分解し (±)-*trans,cis*-第二菊酸 (IV<sub>t-c</sub>) を得た。mp 191°。柱状結晶 (ethyl acetate から再結) *trans,trans*-第二菊酸 (mp 206~8°) との mixed mp 176~180°, *cis,trans*-第二菊酸<sup>1)</sup> (mp 208~9°) との mixed mp 167~172°。収量 0.6g (23%) Anal. Found C 60.68, H 7.38, Calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> C 60.59, H 7.12.

UV-spectrum : λmax. 236 mμ ε 9,500

この酸を 20% NaOH 水溶液と共に 4 時間煮沸しても変化せず回収された。mp 191° (ethyl acetate か

ら再結)

この酸を diazomethane で ester 化すると定量的に methyl ester (III<sub>t-c</sub>) を得る。bp 101~2°/1mm, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4748

加水分解の際第二菊酸の収量が悪いのは主として熱分解の際、副生成物として鎖状異性体が生成することに起因する。このことに関しては次の機会に報告する。

#### Résumé

The treatment of *trans,trans*- and *cis,trans*-α-methylmuconic acid esters with dimethyldiazomethane affords the Δ<sup>2</sup>-pyrazoline esters, which shows the selective addition to γδ-double bond of each isomer of α-methylmuconic acid esters. The former of these pyrazoline esters was converted to *trans,trans*-chrysanthemumdicarboxylic acid by thermal decomposition, followed by hydrolysis. By the same procedures as above, the later pyrazoline ester gives *trans,cis*-chrysanthemumdicarboxylic acid (mp 191°), which is the third isomer of the theoretically possible four.

#### 文 献

- 1) Y. Inouye, Y. Takeshia and M. Ohno : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **19**, 193 (1955); Botyu-Kagaku, **20**, 102 (1955)
- 2) Y. Inouye, T. Sugita and M. Ohno : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **21**, 5 (1957); Botyu-Kagaku, **21**, 86 (1956)
- 3) Y. Inouye, T. Sugita and M. Ohno : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **21**, 222 (1957); Botyu-Kagaku, **22**, 227 (1957)
- 4) P. C. Guha and D. K. Sankaran; Ber., **70**, 2109 (1937)
- 5) T. Sugita, Y. Inouye and M. Ohno; Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **22**, 162 (1958); Botyu-Kagaku, **23**, 27 (1958)
- 6) Y. Inouye and M. Ohno : Botyu-Kagaku, **20**, 136 (1955)
- 7) M. Matsui, M. Miyano and K. Yamashita : Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **21**, 22 (1957)
- 8) P. C. Guha and D. K. Sankaran : Ber., **70**, 1688 (1937)