

geometrischen konstitutionellen Interesse aus untersucht worden. Neuerdings wurde es veröffentlicht, dass Blätteralkohol aus Maulbeer-blätter (3-*cis*-Hexen-1-ol) für Seidenraupe Lockwirkung besitzt^{23-a,b)} und 2-*trans*-Hexen-1-ol-acetat (ein Verwandtstoff des Blätteralkohols) Sexual-lockstoff gegen männlichen *Belostoma indica* ist²¹⁾. Der Blätteraldehyd ist reizvoll für uns, da er Insektenlockwirkung besitzt^{23-a)} und mögliches Bruckstück des Sexual-lockstoffs des Seidenspinners (n-Hexadecadien-10, 12-ol-1)²²⁾ sowie giftige Sekreten von *Eurycotis Florida W.* gegen andere Insekten¹⁹⁾ und auch ein Stoff des der Schutzfarbe von *Papilio xuthus L.* Entscheid gebenden Faktors²⁴⁾ ist.

Die alle vier isomeren n-Hexin-1-olen wurden aus Acetylen in guter Ausbeute gewonnen. Die theoretisch möglichen sieben geometrischen Stellungsomere von n-Hexen-1-olen wurden aus den vier entsprechenden n-Hexin-1-olen in geometrisch reinen Formen dargestellt und dann die physikalische, chemische Eigenschaften über diese Verbindungen betrachtet wurden. Obgleich man 3-*cis*-Hexen-1-ol bisher in reinem Zustand nicht erhalten hat, konnten wir ihn in geometrisch ganz reiner Form durch Hydrierung des 3-Hexin-1-ols mit Lindlar Katalysator herzustellen.

Das *cis*, *trans*-Problem des natürlichen Blätter-

alkohols, das von Stoll²⁷⁾ und Takei²⁷⁾ seit 1938 bearbeitet wurde, konnte von Crombie³⁵⁾ an Hand des IR-Spektrums zugunsten der *cis*-Konfiguration entschieden werden. Seither sind an der geometrischen Konstitution des natürlichen Blätteralkohols als 3-*cis*-Hexen-1-ol keine Zweifel mehr geäußert worden. Man kann aber bei genauerer Betrachtung des IR-Spektrums von Crombie³⁵⁾ eine sehr schwache Bande bei 10,3 μ nicht übersehen. Zur genaueren Ermittlung für die *trans*-Bande des natürlichen Blätteralkohols isolierten wir ihn aus frischen Teeblättern und klärten durch IR-Spektrum und Gaschromatographie, dass 3-*trans*-Hexen-1-ol in der natürlichen Blätteralkohol-fraktion etwa 5% vorkommt, auf.

Über die *cis*, *trans*-Konfiguration sowie ergiebige Synthese des Blätteraldehyds werden noch nichts berichtet. Die Konfiguration des Blätteraldehyds war als *trans*-Form nur hypothetisch angenommen worden, da die Stabilität der *cis*- $\alpha\beta$ -ungesättigten Aldehyde theoretisch sehr schwer zu existieren kann³¹⁾. Wir konnten 2-*trans*-Hexen-1-al aus Acetylen in vier Stufen (Abb. 9) über die neue Zwischenprodukte und in guter Ausbeute (50% überalles) darstellen. Demnach wurde es beweis, dass die geometrische Konfiguration des natürlichen Blätteraldehyds zur *trans*-Form gehört.

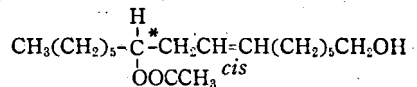
抄 録

マイマイ蛾の性誘引物質の単離、構造決定と合成

Isolation, Identification and Synthesis of the Sex Attractant of Gypsy Moth, M. Jacobson, M. Beroza and W. A. Jones, *Science*, **132**, 1011 (1960)

雌マイマイ蛾 50万頭の後腹部にある分泌腺の benzene 抽出物から晶出させた固形物を acetone で精製してえた薄黄色の粘調な油状物 75mg は生物試験および野外試験で雄蛾を非常によく誘引する。Paperchromatography で 5 つの spot に分けたがこのうち R_f 0.0 のものだけが誘引性を示した。この部分を 95% の冷 ethanol で抽出し白ロウ状の結晶 (a) 3.4mg と次に petroleumether で抽出し、無色で蛍光を發する液体 (b) 20mg とをえた。(b) は野外試験で 10⁻⁷ μ g (10⁻⁷ γ) で雄蛾を誘引し、(a) は (b) の約 1/4 の効力を示した。(b) は $\alpha_D = +7.9^\circ$ で C₁₇H₃₂O₂ 又は C₁₈H₃₄O₂ に相当し、第 1 級 -OH 基, 第 2 級 -OOCCH₃ それに少くも

4 つの -CH₂- 基をもつ直鎖で、一つの二重結合は多分 *cis* 型である。Aromatic ring, *trans*-型二重結合, 三重結合, 分岐の -CH₃ 基はない。KJO₄, KMnO₄ 酸化で 3-acetoxy-1-nonanoic acid を, 又 KMnO₄ 酸化では pimelic acid を得た。従って物質 (b) は (+)-10-acetoxy-1-hydroxy-*cis*-7-hexadecene



であって、このものの dl 体を n-heptaldehyde と propargylbromide とから 7 工程を経て合成した (収率 0.2%)。合成物の旋光度は 0 で、それ以外は天然物と全く同一である。この合成 dl-化合物と光学活性の天然物 (b) とは野外試験でほとんど同じ誘引力を示した。この合成は天然の性誘引物質についての初めてのものである。(畑中顕和)