

Synthesis and Insecticidal Activities of 5-Alk-2-enyl Substituted Furfuryl and 2-Thenyl Chrysanthemates. Kaoru SORA, Akifumi HAYASHI, Katsumi NODA, Makoto AIDA (Research Laboratory, Taisho Pharmaceutical Co., Ltd., Toshimaku, Tokyo) Received January 10, 1973. *Botyukagaku*, 38, 106, 1973. (with English Summary 111).

16. 5-Alk-2-enyl 置換 Furfuryl および 2-Thenyl Chrysanthemates の合成と殺虫効果
 首田 肇, 林 晃史, 野田克巳, 会田真言 (大正製薬株式会社研究部) 48. 1. 10 受理

5-alk-2-enyl 置換 furfuryl および 2-thenyl 第一菊酸エステル類が, それぞれ, furfuryl acetate と haloalkene 類および thiophene と crotyl alcohol または diene 類 (たとえば, cyclopentadiene) との反応から出発して合成された。えられたエステルにつき, イエバエを用いて, 殺虫効力試験が行なわれた。

furfuryl エステル, thenyl エステル両系列共に, cyclopent-2-enyl 置換が最も有効で, 特に, その thenyl エステル (VIIc) の場合は, allethrin の 10 倍の活性を示した。また, その thenyl alcohol の 2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボン酸エステル (VIIIc) も, ほぼ VIIc にひとしい殺虫効力を示した。

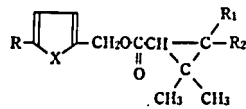
LaForge らによるピレトリンの構造決定以来, その修飾による新しい有効殺虫剤探索の試みが数多くなされ, allethrin, furethrin および cyclethrin が発見された。これらの pyrethroids は, いずれも, cyclopentenolone 環の側鎖の変換を試みることにより見出されたものである。その後, Barthel らによる barthrin¹⁾, dimethrin²⁾ の発見を端緒として, synthetic pyrethroids の研究が急速にさかんととなり, Elliott らによる resmethrin³⁾ をはじめとして, 多数の有効 pyrethroids が報告されてきた⁴⁻¹⁰⁾。これらの研究により, すでに, pyrethroids のアルコール成分として, cyclopentenolone 以外の benzyl alcohol, furanmethanol, thenyl alcohol などが基本骨格として有効であることが認められてきている。これらについては, いずれも多数の置換体が検討されているが, alk-2-enyl 置換体に関しては, 系統的に検討されたものとしては, Elliott らによる置換 benzyl chrysanthemate 類⁶⁾ が報告されているのみである。その他に, 5-allyl-furfuryl chrysanthemate が Elliott ら⁷⁾ により, また, Japothrin として勝田ら⁸⁾ により合成され, 植田ら¹¹⁾ により 5-allyl-2-thenyl chrysanthemate が見出され, それぞれ, pyrethroid としての有効性が確認されている。今回, われわれは, 5-alk-2-enyl 置換-furfuryl および-2-thenyl chrysanthemate 類をとりあげ, alk-2-enyl 側鎖の構造と殺虫作用の関係を検討する目的で, Chart 1 および Chart 2 に示す方法で, 6 種の第一菊酸エステル類と 1 種の 2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボン酸エステルの合成を行なった。

すなわち, furfuryl acetate を酢酸亜鉛, 塩化亜鉛の存在下, crotyl chloride と還流させつつ反応せ

しめて, 5-but-2-enyl-furfuryl acetate (Ia) とし, これの加水分解によって対応するアルコール体 (IIa) を得た。この物質は Tarnopol'skii ら¹²⁾ による 5-(3-methylbut-2-enyl)-furfuryl acetate (Ib) の合成に示す温度条件下 (実験の部参照) では得られず, 温度を上げることによってのみ少量の (Ia) が得られた。5-cyclopent-2-enylfurfuryl alcohol (IIc) は IIb と同様の方法で furfuryl acetate と 3-chloro-1-cyclopentene の反応によって得られる 5-cyclopent-2-enylfurfuryl acetate (Ic) を加水分解することにより得られた。これらの 5-alk-2-enyl furfuryl alcohol 類 (IIa, IIb, IIc) は常法により, 第一菊酸塩化物を用いてエステル化し, 対応する第一菊酸エステル IIIa, IIIb および IIIc を得た。これらのエステルの構造は IR, NMR および元素分析によりそれぞれ, 確認した。

一方, 5-alk-2-enyl 置換 2-thenyl ester 類の合成は Chart 2 に示すように, 二つの径路により行なった。5-but-2-enyl-2-thenyl alcohol (VIa) は thiophene と crotyl alcohol の 85% H₂SO₄ を用いる縮合反応により得られた 2-but-2-enylthiophene (IVa) を POCl₃-DMF を用いる Vilsmeier-Haack reaction によりホルミル化して, 5-but-2-enylthiophene-2-carboxaldehyde (Va) とし, これの常法による NaBH₄ 還元で (VIa) を得た。他方, 5-(3-methylbut-2-enyl)-2-thenyl alcohol (VIb) および 5-cyclopent-2-enyl-2-thenyl alcohol (VIc) はそれぞれ, thiophene と isoprene あるいは cyclopentadiene を 85% H₃PO₄ の存在下, 反応させることによって得られる 2-(3-methylbut-2-enyl)-thiophene (IVb)¹³⁾ および 2-cyclopent-2-enyl thiophene (IVc)

Table 1. Physical Properties of



No.	R	X	R ₁	R ₂	bp °C (mmHg)	n _D (°C)	Formula	Anal. (%)			
								Calcd. C	Calcd. H	Found C	Found H
IIIa	-CH ₂ CH=CHCH ₃	O	-CH=C(CH ₃) ₂	H	130~1 (0.1)	1.5019 (18)	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	75.46	8.67	75.68	8.57
IIIb	-CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	O	-CH=C(CH ₃) ₂	H	135~7 (0.05)	1.5017 (18)	C ₂₀ H ₂₆ O ₃	75.91	8.92	76.08	9.02
IIIc		O	-CH=C(CH ₃) ₂	H	139~40 (0.09)	1.5177 (18)	C ₂₀ H ₂₆ O ₃	76.40	8.34	76.80	8.47
VIIa	-CH ₂ CH=CHCH ₃	S	-CH=C(CH ₃) ₂	H	155~62 (0.6)	1.5167 (20)	C ₁₉ H ₂₄ O ₂ S	71.67	8.23	71.17	8.39
VIIb	-CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	S	-CH=C(CH ₃) ₂	H	140~2 (0.06)	1.5236 (20)	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ S	72.26	8.49	72.10	8.21
VIIc		S	-CH=C(CH ₃) ₂	H	155~7 (0.2)	1.5336 (20)	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ S	72.20	7.93	72.65	8.05
VIIIc		S	CH ₃	CH ₃	140~5 (0.35)	1.5192 (20)	C ₁₈ H ₂₄ O ₂ S	71.02	7.95	70.98	7.80

Table 2. Insecticidal Activities of 5-Alk-2-enyl-substituted Furfuryl and 2-Thenyl Cyclopropanecarboxylates

No.	Topical application		Spray method	
	LD ₅₀ (μg/fly)	Relative potency	KT ₅₀	Mortality (%)
IIIa	1.4	40	15' 59"	92.7
IIIb	>4	<15	30' 49"	50.7
IIIc	0.27	220	16' 49"	100
VIIa	0.29	200	10' 03"	100
VIIb	0.30	200	17' 25"	100
VIIc	0.06	1000	13' 40"	100
VIIIc	0.07	860	5' 02"	88.9
allethrin*	0.6	100		

*; *dl-cis, trans*-chrysanthemate

をそれぞれ、IVaと同様に Vilsmeier-Haack reaction に付し、対応するアルデヒド (Vb), (Vc) とした後、NaBH₄還元することにより、相当するアルコール体 VIIb および VIIc を得た。

これらのアルコール体は、第一菊酸塩化物とエステル化して、第一菊酸エステル (VIIa), (VIIb), (VIIc) を、また VIIc を 2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボン酸塩化物とエステル化して、エステル (VIIIc) を得た。

合成したエステル類の物理性状を Table 1 に示した。また、これらエステル 7 種につき、家バエを用い、局所用法¹⁴⁾および長沢式噴霧降下法¹⁵⁾による殺虫効力の検討を行なった。その結果を Table 2 に示す。

まず、furfuryl ester 系においては、but-2-enyl

置換体 (IIIa) が、allethrin の約 1/2 の殺虫効力を示した。また、cyclopent-2-enyl 置換体 (IIIc) に allethrin の約 2 倍の強力な殺虫効力が認められた。この物質の効力は、中西ら¹⁶⁾によっても認められており、5-allylfurfuryl chrysanthemate^{7, 11)}に匹敵する効力と考えられる。しかし、3-methyl-but-2-enyl 置換体 (IIIc) においては、4 μg/fly 以下の弱い活性が存在するのみであった。これは、cyclopentenolone ester 系列における不飽和側鎖として、3-methylbut-2-enyl 基を有する第一菊酸エステル¹⁷⁾が、allethrin の約 1/2 の効果しか示さないことに類似した結果であった。

一方、長沢式噴霧降下法を用いた knock down 効果は、furfuryl ester 系 IIIa, IIIb, IIIc 共に速効的と

はいい難く、殺虫効力の高い IIIc においても、 KT_{50} 値が約17分であった。

次に、5-alk-2-enyl-2-thenyl ester 系については、合成した4種のエステルは、いずれも、allethrin を凌駕する殺虫効果を示した。すなわち、but-2-enyl 置換体 (VIIa) および、3-methylbut-2-enyl 置換体 (VIIb) は、いずれも、allethrin の2倍の効果を示した。側鎖としての 3-methylbut-2-enyl 置換基が上述したごとく、furfuryl ester 系列および cyclopentenolone ester 系列で有効でないことを考えるとき、同置換基を有する VIIb の効果は、予想外であった。また、cyclopent-2-enyl 置換体は、その第一菊酸エステル (VIIc)、2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボン酸エステル (VIIIc) とともに、きわめて強力な殺虫効果を示し、その効果は、allethrin の10倍、8倍に相当し、これまでに報告された 2-thenyl ester 系の中でも、最も高い効果に属するものと考えられる。cyclothrin および IIIc の有効性を考慮して、pyrethroid のアルコール成分の側鎖として、cyclopent-2-enyl 基は、一般的にかなり有効である。また、ここに合成したエステルについては、同一の置換基に関して、2-thenyl ester 系が、furfuryl ester 系よりも、いずれも高い殺虫効果を示すことがわかった。たとえば、cyclopent-2-enyl 基をもつ第一菊酸エステルでは、2-thenyl ester が furfuryl ester の約4倍の殺虫効力を有し、3-methylbut-2-enyl 置換体では、10倍以上の増加が認められた。しかし、knock down 効果に関しては、furfuryl ester 系の場合に見られたように、一般的には速効性とはいいがたく、第一菊酸エステルの中で、もっとも速効的であった VIIa でも、 KT_{50} 値は、約10分であった。しかし、VIIc を 2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボン酸エステルにかえた VIIIc の KT_{50} 値は、約5分で VIIc の14分に比し、かなり速効性を増し、速効的とされる

2, 2, 3, 3-tetramethylcyclopropanecarboxylic acid ester¹⁸⁾ の特徴を裏づける結果が得られた。

実験の部*

合成法

5-(3-Methylbut-2-enyl)-furfuryl acetate (Ib)¹²⁾ の合成

furfuryl acetate 72g を無水 Et_2O 90ml に溶かし、飽和 $ZnCl_2-Et_2O$ soln. 10ml および $(AcO)_2Zn$ 2g を加える。攪拌下に、3-methylbut-2-enyl chloride 35g の中の一部を加える。反応液が黄緑色に変化したところで、反応温度を $0\sim 5^\circ C$ に保ちながら、 $(AcO)_2Zn$ 45g を加え、ついで残りの 3-methylbut-2-enyl chloride を徐々に滴下する。滴下後、15分攪拌反応し、反応液を氷水中に注入する。 Et_2O 層を分取し、水洗、乾燥後、溶媒を留去し、目的の (Ib) 13g をうる。bp $100^\circ C$ (1.5mmHg) (lit.¹²⁾ bp $110^\circ C$ (3mmHg), IR ν_{max}^{film} cm^{-1} : 1740 (エステル $C=O$), $840(\text{C}=\text{C}^H)$, 785 (furan ring).

5-Cyclopent-2-enylfurfuryl acetate (Ic)

furfuryl acetate 60g, 3-chloro-1-cyclopentene 30g とを用いて、Ib の合成法に準じて反応を行ない、目的物 Ic 18g をうる。bp $105\sim 110^\circ C$ (1.0mmHg). IR ν_{max}^{film} cm^{-1} : 1740 (エステル $C=O$), 785 (furan ring), 750, 710 (cyclopentene).

5-But-2-enylfurfuryl acetate (Ia)

furfuryl acetate 30.8g, crotyl chloride 18.2g を用い、Ib の合成と同一条件下で反応を行なったが、Ia は得られなかった。そこで、攪拌下、6hr 還流して、目的とする Ia 4.1g を得た。bp $75\sim 8^\circ C$ (0.1mm Hg). IR ν_{max}^{film} cm^{-1} : 1740 (エステル $C=O$), 960

(*trans* $\text{H} \text{C}=\text{C}^H$), 790 (furan ring).

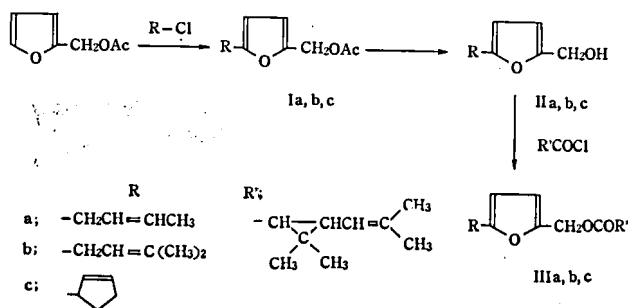


Chart 1

* IR スペクトルは Hitachi IR Spectrometer で、NMR スペクトルは TMS を内部標準とし、Hitachi Perkin-Elmer R-20 type (60Mc) で測定。融点はすべて未補正。本実験に用いた第一菊酸クロリドはすべて *dl-cis, trans* 混合体である。

5-But-2-enylfurfuryl alcohol (IIa)

Ia 10g を10% KOH aq. soln. 30ml に加え, 1hr 還流後, 常法のように処理して, 蒸留すれば IIa 4.6g をうる. bp 75~9°C (0.3mmHg). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 3300 (OH), 960 (*trans* $\text{H} \setminus \text{C} = \text{C} / \text{H}$), 785 (furan ring).

5-(3-Methylbut-2-enyl)-furfuryl alcohol (IIb)¹²⁾
bp 87°C (0.3mmHg) (lit.¹²⁾bp 115°C (3.5mmHg)).

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 3250 (OH), 840 $\text{>C} = \text{C} \langle \text{H}$, 785 (furan ring).

5-Cyclopent-2-enylfurfuryl alcohol (IIc)

bp 97~8°C (0.7mmHg). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 3320 (OH), 785 (furan ring), 750, 710 (cyclopentene). Anal. Found: C, 73.07; H; 7.08. Calcd. for C₁₀H₁₂O₂: C, 73.14; H, 7.37%.

5-But-2-enylfurfuryl chrysanthemate (IIIa)

IIa 2.7g を *n*-hexane 35ml にとかし, Et₃N 2ml を加え, ついで, 冷却攪拌下に, chrysanthemoyl chloride 3.3g を滴下, 室温に一夜放置後, 析出結晶を濾別し, 濾液を水洗乾燥する. 溶媒を留去した後, 減圧蒸留すれば IIIa 4.4g をうる. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹:

1735 (エステルC=O), 960 (*trans* $\text{H} \setminus \text{C} = \text{C} / \text{H}$), 785 (furan ring). NMR (CCl₄) δ : 3.15~3.37 (2H, m, -CH₂-CH=), 4.90 (2H, s, CH₂O), 5.30~5.68 (2H, m, CH=CH), 5.86 (1H, br. d, furan ring H), 6.18 (1H, d, J=3.6cps, furan ring H).

5-(3-Methylbut-2-enyl)-furfuryl chrysanthemate (IIIb)

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 1730 (エステル C=O), 850 $\langle \text{C} = \text{C} \langle \text{H}$, 785 (furan ring). NMR (CCl₄) δ : 3.26 (2H, d, J=7.2cps, CH₂-CH=), 4.59 (2H, s, CH₂O), 5.81 (1H, br. d, furan ring H), 6.15

(1H, d, J=3.6cps, furan ring H).

5-Cyclopent-2-enylfurfuryl chrysanthemate (IIIc)

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 1735 (エステルC=O), 785 (furan ring), 750, 710 (cyclopentene). NMR (CCl₄) δ : 3.70~4.11 (1H, m, cyclopentenyl methine), 4.90

(2H, s, CH₂O), 5.60~5.98 (3H, m, $\text{H} \setminus \text{C} = \text{C} / \text{H}$ and furan ring H), 6.16 (1H, d, J=3.6cps, furan ring H).

以上の菊酸エステルは, いずれも, δ 1.11, 1.23 および 1.70 付近に, 菊酸部に基づく NMR signal を示した.

2-But-2-enylthiophene (IVa)

thiophene 84g, crotyl alcohol 36g を 55°C に加温し, 攪拌下, 85% H₂SO₄ 42g を滴下する. 同温度で 2hr 反応後, Na₂CO₃ で中和, Et₂O で抽出する. 無水 Mg SO₄ で乾燥後, 溶媒留去, 減圧蒸留して, 35g の無色の液体をうる. bp 80~82°C (22mmHg), n_D^{20} 1.5233 (lit.¹³⁾bp 97°C (39mm Hg), n_D^{20} 1.5280

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm⁻¹: 965 ($\text{H} \setminus \text{C} = \text{C} \langle \text{H}$).

2-(3-Methylbut-2-enyl)-thiophene (IVb)¹³⁾

thiophene 25.2g に 85% H₃PO₄ 10ml を加え, 攪拌下, isoprene 13.6g と thiophene 25.2g の混液を 27~37°C で加える. 室温で 5hr 反応した後, 酸層を除去し, 有機層を水洗後, 過剰の thiophene を留去, 減圧蒸留して IVb 21g をうる. bp 79~84°C (11mmHg) (lit.¹³⁾79°C (9.7mmHg)).

2-Cyclopent-2-enylthiophene (IVc)

thiophene 50.4g と, 85% H₃PO₄ の混液を -10°C に冷却, 攪拌下, cyclopentadiene 46g と thiophene 50.4g の混液を加える. 0°C で 1hr 反応した後, 一夜室温放置, 有機層を分離, 水洗, 乾燥 (無水 Na₂SO₄), thiophene の過剰を留去後, 減圧蒸留. 収量 36g, bp 92~95°C (17mmHg), n_D^{20} 1.5544.

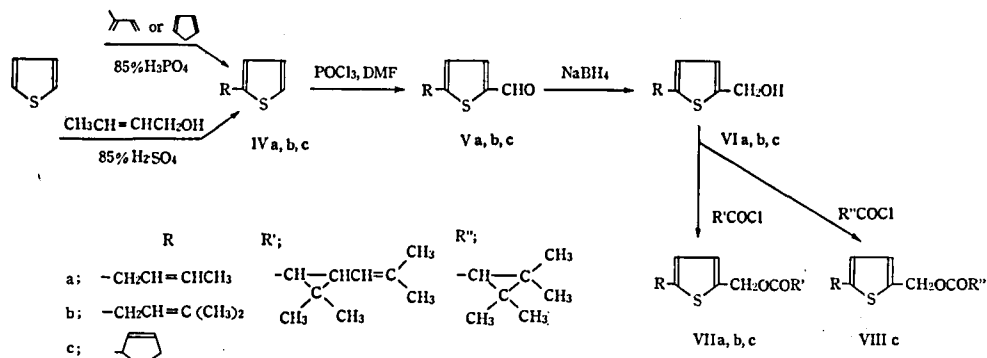


Chart 2

5-Cyclopent-2-enylthiophene-2-carboxaldehyde (Vc)

POCl_3 10.9 ml, DMF² 8.8g の混合物を水で冷却しつつ, 35°C 以下で, IVc 19.7g を滴下する. $30\sim 35^\circ\text{C}$ で 2hr 反応後, 一夜室温放置, 氷水中に注入, Na_2CO_3 で中和後, Et_2O 抽出, 乾燥 (無水 Na_2SO_4) 溶媒除去後, 減圧蒸留して Vc 13.6g をうる. bp $95\sim 97^\circ\text{C}$ (0.15mmHg), n_D^{20} 1.6033, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 1710 (C=O), セミカルバゾン: mp $197\sim 8^\circ\text{C}$. Anal. Found: C, 56.38; H, 5.48; N, 17.75. Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$: C, 56.16; H, 5.57; N, 17.86%.

5-(3-Methylbut-2-enyl)-thiophene-2-carboxaldehyde (Vb)

IVb 20g を用い, Vc の場合と同様に反応し, Vb 14.2g をうる. bp $95\sim 103^\circ\text{C}$ (0.6mmHg), n_D^{20} 1.5703. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 1675 (C=O), 845 (>C=C<H), 810 (thiophene ring). NMR (CCl_4) δ : 1.72 (6H, d, $J=3.6$ cps, C=C (CH_3)₂), 3.49 (2H, d, $J=7.2$ cps, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$), 5.10 \sim 5.48 (1H, m, $-\text{CH}=\text{C}-(\text{Me})_2$), 6.76 (1H, d, $J=3.6$ cps, ring 3 position), 7.43 (1H, d, $J=3.6$ cps, ring 4 position), 9.66 (1H, s, $-\text{C}=\text{O}$). セミカルバゾン: 淡黄色結晶, mp $198\sim 200^\circ\text{C}$. Anal. Found: C, 55.56; H, 6.19; N, 17.57. Calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$: C, 55.68; H, 6.37; N, 17.71%.

5-But-2-enylthiophene-2-carboxaldehyde (Va)

IVa 27.6g を用い, Vc の場合と同様に反応して Va 14.7g をうる. bp $80\sim 2^\circ\text{C}$ (0.15mmHg), $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 1670 (C=O), 965 ($\text{trans } \text{>C=C<H}$), 810 (thiophene ring). NMR (CCl_4) δ : 1.55 \sim 1.82 (3H, m, allylic CH_3), 5.30 \sim 5.65 (2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.07 \sim 3.46 (2H, m, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$), 6.80 (1H, d, $J=3.6$ cps, ring 4 position), 7.46 (1H, d, $J=3.6$ cps, ring 3 position), 9.66 (1H, s, $-\text{C}=\text{O}$). セミカルバゾン: 淡黄色結晶, mp $190\sim 1^\circ\text{C}$. Anal. Found: C, 53.65; H, 5.77; N, 18.62. Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$: C, 53.80; H, 5.87; N, 18.83%.

5-Cyclopent-2-enyl-2-thenyl alcohol (VIc)

含水 MeOH (CH_3OH 18ml, 水 2ml) 中の NaBH_4 4.8g に対し, 冷却攪拌下, Vc 11.0g を滴下, 20°C 以下で 8hr 反応. 反応液は, 酢酸-氷水中に注入, Na_2CO_3 で中和, Et_2O 抽出, 乾燥 (Mg_2SO_4) 溶媒除去後減圧蒸留し, 7.2g の VIc をうる. bp $110\sim 115^\circ\text{C}$ (0.15mmHg), n_D^{20} 1.5803, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 3350 (OH), 800 (thiophene ring). 3,5-ジニトロベ

ンゾエート: 帯黄色柱状晶, mp $90\sim 91^\circ\text{C}$. Anal. Found: C, 54.44; H, 3.69; N, 7.34. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$: C, 54.55; H, 3.77; N, 7.48%.

5-(3-Methylbut-2-enyl)-2-thenyl alcohol (VIb)

Vb 7.0g を用い, (VIc) の場合と同様に反応して, VIb 6.4g をうる. bp $100\sim 103^\circ\text{C}$ (0.15mmHg), n_D^{20} 1.5641. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 3350 (OH), 840 (>C=C<H), 800 (thiophene ring). 3,5-ジニトロベンゾエート: mp $166\sim 8^\circ\text{C}$. Anal. Found: C, 54.10; H, 4.12; N, 7.23. Calcd. C, 54.26; H, 4.29; N, 7.44%.

5-But-2-enyl-2-thenyl alcohol (VIa)

Va 11.7g を用い, VIc の場合と同様に反応して, VIa 8.2g をうる. bp $81\sim 3^\circ\text{C}$ (0.13 mm Hg), n_D^{20} 1.5474. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 3350 (OH), 965 ($\text{trans } \text{>C=C<H}$), 800 (thiophene ring). 3,5-ジニトロベンゾエート: 無色粒状晶, mp $87\sim 9^\circ\text{C}$. Anal. Found: C, 52.96; H, 3.83; N, 7.65. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$: C, 53.04; H, 3.90; N, 7.73%.

5-Cyclopent-2-enyl-2-thenyl chrysanthemate (VIIc)

VIc 3.6g, Et_3N 2.2g をベンゼン 20ml にかかし, これに菊酸クロリド 3.7g を加えて一夜放置する. これを常法のように処理して VIIc 4.8g をうる.

$\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 1724 (C=O), 850 (>C=C<H), 800 (thiophene ring). NMR (CCl_4) δ : 3.78 \sim 4.30 (1H, m, cyclopentenyl methine), 5.07 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.65 \sim 5.98 (2H, m, cyclopentenyl >C=C<H), 6.53, 6.77 (1H each, d each, thiophene ring 3, 4 position, $J=3.6$ cps).

5-(3-Methylbut-2-enyl)-2-thenyl chrysanthemate (VIIb)

$\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 1715 (C=O), 850 (>C=C<H), 800 (thiophene ring). NMR (CCl_4) δ : 4.65 \sim 5.54 (2H, m, $2\times-\text{CH}=\text{C}-(\text{Me})_2$), 5.08 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.42 (2H, d, $J=7.2$ cps, $=\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$), 6.53, 6.78 (1H each, br. d each, thiophene ring 3, 4 position).

5-But-2-enyl-2-thenyl chrysanthemate (VIIa)

$\text{IR}_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 1725 (C=O), 965 (trans-二置換 olefine), 800 (thiophene ring), 850 (>C=C<H). NMR (CCl_4) δ : 3.15 \sim 3.97 (2H, m, $=\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$), 5.04 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.30 \sim 5.63 (2H, m, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.42 \sim 6.83 (2H, m, thiophene ring 3, 4 position).

5-Cyclopent-2-enyl-2-thenyl 2,2,3,3-tetra-

methylcyclopropanecarboxylate (VIIIc)

IR, $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 1725(C=O), 800 (thiophene ring).
 NMR (CCl_4) δ : 1.65~2.65 (4H, m, cyclopentenyl ring- CH_2CH_2 -), 3.88~4.28 (1H, m, cyclopentenyl methine), 5.06 (2H, s, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 6.58, 6.80 (1H each, d each, $J=3.6\text{cps}$, thiophene ring 3, 4 position).

殺虫効力試験**局所施用法¹⁴⁾**

高槻系イエバエ (*Musca domestica vicina* Macq.) の胸部背板に、検体のアセトン稀釈液を、マイクロシリンジにより、1頭あたり $0.5\mu\text{l}$ 施用し、24hr 後の致死率を観察した。

長沢式噴霧降下法¹⁵⁾

長沢式噴霧降下装置により、イエバエに対し、検体の1% Deo-base 溶液 0.5ml を噴霧し、時間一致落下仰転率と24hr 後の致死率を観察した。

謝辞 本研究に際し、御指導を賜った名古屋大学農学部宗像桂教授ならびに斎藤哲夫教授に深謝いたします。また、発表の機会を与えられた当社の常務取締役井川俊一博士、研究部長田中一郎博士に感謝いたします。

文 献

- 1) Barthel, W. F. and B. H. Alexander: *J. Org. Chem.*, **23**, 1012 (1958).
- 2) Barthel, W. F.: 特許公報, 昭35-8318.
- 3) Elliott, M., A. W. Farnham, N. F. Janes, P. H. Needham and B. C. Pearson: *Nature*, **213**, 493 (1967).
- 4) Kato, T., K. Ueda and K. Fujimoto: *Agr. Biol. Chem.*, **28**, 914 (1965).
- 5) Elliott, M., N. F. Janes, K. A. Jeffs, P. H. Needham and R. M. Sawicki: *Nature*, **207**, 938 (1965).
- 6) 勝田純郎, 大神弘: 防虫科学, **31**, 30 (1966).
- 7) Elliott, M.: 特許公報, 昭44-10279.
- 8) Katsuda, Y., H. Ogami, T. Kunishige and

Y. Sugii: *Agr. Biol. Chem.*, **31**, 259 (1967).

- 9) Katsuda, Y., T. Chikamoto, H. Ogami, H. Hirobe and T. Kunishige: *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 1361 (1969).
- 10) 中西美智夫, 向井俊彦, 稲樹修司, 津田 厚, 安部宏三: 防虫科学, **35**, 76 (1970).
- 11) 植田賢三, 水谷俊夫, 板谷信重, 藤本敬明, 奥野吉俊: 特許公報, 昭44-5385.
- 12) Tarnopol'skii, Yu. I. and V. N. Belov: *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, *Akad. Nauk Latv. SSR* **1965** (5), 651 [*C. A.*, **64**, 8117e (1966)].
- 13) Pines, H., B. Kvetinskas, J. A. Vesely and E. Baclawski: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5173 (1951).
- 14) Sota, K., M. Aida, K. Noda and A. Hayashi: *Agr. Biol. Chem.*, **36**, 2287 (1972).
- 15) 長沢純夫: 防虫科学, **18**, 138 (1953).
- 16) 中西美智夫, 向井俊彦, 稲樹修司: 特許公報, 昭44-31597.
- 17) Gersdorff, W. A.: *J. Econ. Entomol.*, **42**, 532 (1949).
- 18) Matsui, M. and T. Kitahara: *Agr. Biol. Chem.*, **31**, 1143 (1967).

Summary

Some 5-alk-2-enyl-substituted furfuryl and 2-thenyl chrysanthemates (IIIa~c, VIIa~c) were synthesized starting from the reaction of furfuryl acetate with haloalkenes and those of thiophene with crotyl alcohol or dienes, such as cyclopentadiene, respectively. The esters obtained were examined for insect toxicity against houseflies.

In both the series of furfuryl and 2-thenyl esters, the cyclopent-2-enyl substitution was most effective, and especially the 2-thenyl ester (VIIc) was 10 times more potent than allethrin. The 2, 2, 3, 3-tetramethylcyclopropanecarboxylate (VIIIc) of the thenyl alcohol was also about as toxic as VIIc.