

emerged 14.64 weevils per ear on an average, on the other hand none of the weevils emerged in the section of "1-0 weevil" (Table 6).

6. It has been revealed that the infestation of standing wheat by the rice weevil increases with the maturation of the wheat (Table 7.).

7. Experiments were made on flight ability both with the rice weevil and the small rice weevil (*Calandra sasakii* Takahashi).

The former flies under the experimental condition and the percentage of flying individuals increases with the aging of the weevils (Table 8). The latter, however, does not fly. This difference in flying ability leads to the fact that the rice weevil infests on the standing crop in the field, but the small rice weevil does not so and strictly confined its damage to the stored cereals.

Über die Synthese von vier Stereoisomeren 3. 4. 5. 6-Tetrahydroxy-cyclohexenen (Konduriten). Zur Chemie des Benzoglykols, III. Minoru NAKAJIMA und Ichiro TOMIDA (Agrikulturchemisches Institut der Universität Kyoto) Eingegangen am 30. April 1957. *Botyukagaku* 22, 247, 1957. (with German Résumé, 251)

44. 3. 4. 5. 6-Tetrahydroxy-cyclohexen (Kondurit) の 4 立体異性体の合成. Benzoglykol に関する研究 (第 3 報)* 中島稔・富田一郎 (京都大学 農薬化学研究室) 32. 4. 30 受理.

Benzoglykol(I)のHydroxylierung によつて 3. 4. 5. 6-Tetrahydroxy-cyclohexen (Kondurit) の 4 立体異性体, 即ち Kondurit-A (VIII), -B (IX), -C (XIV) 及び -E (X) を合成した. この中 Kondurit-A (VIII) は天然 Kondurit と同一物質であることを確認し, 茲に初めて天然 Kondurit の合成に成功した. 又 Kondurit-E (X) は新立体異性体である.

1908 年 Kubler²⁾ は葡萄の一種 *Marsdenia Condurango* の樹皮から 3. 4. 5. 6-Tetrahydroxy-cyclohexen の 1 立体異性体 (Schmp. 142-143°) を単離して Kondurit と命名した. その後この物質についての研究が行われ^{3,4)}, 1939 年に G. Dangschat と H. O. L. Fischer⁵⁾ はこの Kondurit の立体配座

(Konstellation) が $\overline{HH}aaee$ であることを確立したが, 合成は出来ていない.

3. 4. 5. 6-Tetrahydroxy-cyclohexen には理論的に 10 個の立体配座が考えられるが環反転を考慮すると分離可能な立体異性体の数は Tafel 1. に示すように 6 個となる.

Tafel 1. 3. 4. 5. 6-Tetrahydroxy-cyclohexene und ihre Konstellationen

Nomenklatur der Isomeren* *			Tetraacetat Schmp. od. Sdp.	Konstellationen* * *	
Kondurit (n. McCasland)	Cyclohexentetrol (nach Angyal)	Schmp.		Körper	Gegenkörper
A	1. 4/2. 3	142-143°	Sdp. 0.5 163°	$\overline{HH}aaee$	($\overline{HH}eeaa$)
B	1. 3/2. 4	204. 5-205°	92-93°	$\overline{HH}eeee$	$\overline{HH}aaaa$
C	1. 2. 3/4	151. 5-152. 2°	90-92°	$\overline{HH}eaee$	$\overline{HH}aeaa$
D	1. 2. 3. 4	nicht krist.	102-104°	$\overline{HH}eaea$	($\overline{HH}aeae$)
E	1. 2/3. 4	179-180°	152. 5-153°	$\overline{HH}aeaa$	$\overline{HH}eaee$
F	1. 2. 4/3	—	—	$\overline{HH}aece$	$\overline{HH}eaaa$

* * G. E. McCasland^{6,7)} は 3. 4. 5. 6-Tetrahydroxy-cyclohexen を一般に Kondurit (engl. Condurit) と呼び, その各立体異性体は発見又は報告の順序に従つて A, B, C...なる Suffix を用いて区別することを提案し, Kubler²⁾ の単離した天然 Kondurit を Kondurit-A とした. 然し S. J. Angyal は Kondurit を用いず, Cyclohexentetrol の名称を用い, 立体異性体は Cyclohexentetrol-1. 2/3. 4 等の記号で表わすと言っている. 私達は McCasland の命名法を用い, 同氏と相談の結果 Kondurit の各異性体の名称を Tafel 1. に示す如くに定めた.

* * * Konstellation の表現法に関しては第 2 報^{1b)}を参照.

* 本研究は武居教授指導の下に行つたものであり, 之に深甚の謝意を表する.

G. E. McCasland 及びその協同研究者^{6,7)}は *myo*-及び *epi*-Inosit から夫々対応する Bromquercit-pentaacetat を経て Kondurit の2つの新しい立体異性体を合成し、Kondurit-B (IX) 及び -C(XIV) と命名した。そして還元により生成するTetrahydroxy-cyclohexan の立体配座から、もとの Kondurit-B 及び -C の立体配座を Tafel 1. に示す如くに確定した。

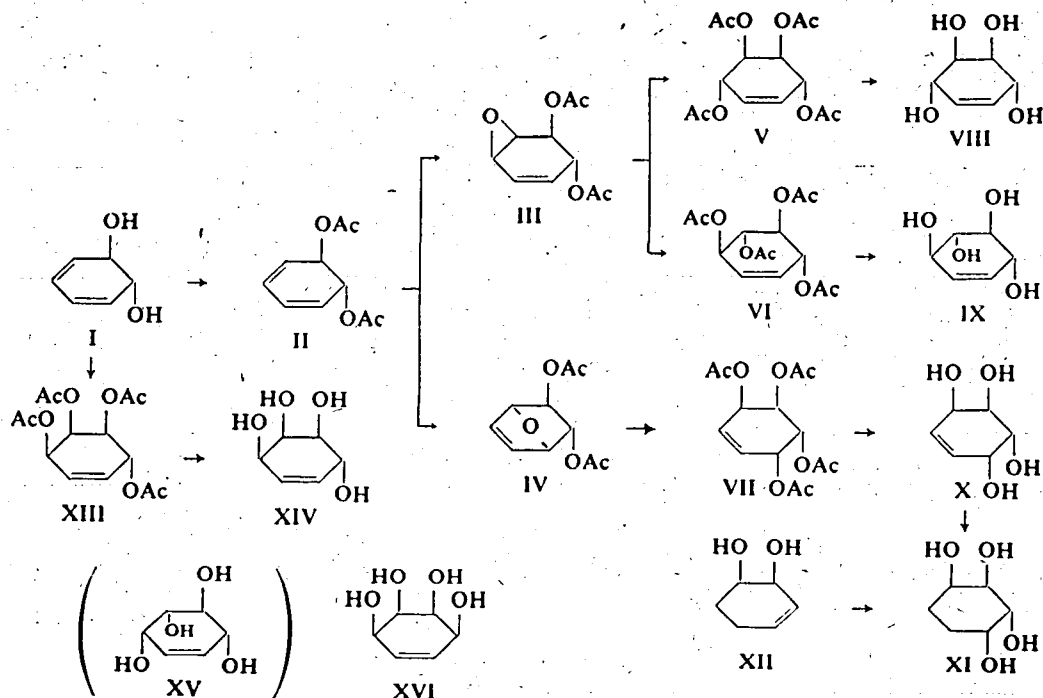
最近 S. J. Angyal⁸⁾ は *epi*- 及び *L*-Inosit の Ditosyl 誘導体を各々 Aceton 中で Natriumjodid と 100—140° に加熱して Tetrahydroxy-cyclohexen の2つの新しい立体異性体を得た。*epi*-Inosit から得られた „*all-cis*“ 異性体、即ち Kondurit-D(XVI) は結晶しないが、その Tetraacetat は Schmp. 102—104° で、Diisopropyliden 誘導体は Schmp. 67—68° である。又 *L*-Inosit からは Schmp. 193°, +332° の旋光性を有する光学活性のCyclohexentetrol-1.2/3.4 が得られた。その Diisopropyliden 誘導体は Schmp. 60° で Tetraacetat はガム状であつた。

以上の如く今迄の Kondurit の合成は何れも Inosit から出発したものであるが、私達は前報で報告した新化合物 Benzolglykol (*trans*-5.6-Dihydroxy-cyclohexadien-(1.3)) から Kondurit の4立体異性体を合成し、その中のKondurit-A が天然の Kondurit と一致することを確認した。このものは未だ合成によつては得られなかつたものである。我々の方法は次図に

示す如くである。

Benzolglykol (I) を Pyridin と無水醋酸で acetyl 化して Diacetat (II) とし、これに Perbenzoesäure を室温で反応せしめると 1 Mol. 消費する。反応生成物を減圧蒸溜すると Sdp. 122—127° で溜出するが、この溜出温度範囲の広いのは 1.2-Epoxyd (III) と 1.4-Epoxyd (IV) の混合物であるためである。この Epoxyd に少量の水と1滴の 2N H₂SO₄ を加えて暫時加温すると、Epoxyd が加水分解されるにつれて油状物は間もなく溶解する。加温を止め、1滴の 2N Na₂CO₃ で中和後、減圧で蒸発乾固すると、粘稠な Sirup が得られ、これを acetyl 化すると結晶と油状の Tetraacetoxo-kondurit 混合物を得る。

結晶性Tetraacetoxo-kondurit は Schmp. 152.5—153° で、これを Ammoniak 飽和の無水 Methanol で Ammonolyse すると Schmp. 179—180° のKondurit の新異性体(X)が得られる。この新異性体はPd-BaSO₄ を触媒として接触還元すると、1 Mol. の水素を吸収して Schmp. 209—210° の Tetrahydroxy-cyclohexan(XI)となる。又この物質は容易に 2 Moll. の結晶水をとつて Schmp. 79—81° の Prism 状品になる。この Tetrahydroxy-cyclohexan(XI)は、Th. Posternak と H. Friedli⁹⁾ が *cis*-3.4-Dihydroxy-cyclohexen(XII)にOsmiumtetroxydの存在でSilberchlorat を作用せしめて合成した Schmp. 210° の



Tetrahydroxy-cyclohexan と混融試験により一致したので、もとの Kondurit の新異性体(X)の立体配座は $\overline{HH}aeaa$ であることが確定し、この新異性体を Kondurit-E と命名した。この反応において、出発物質である Benzoglykol の隣接する2個の hydroxyl 基は *trans* 型であるから、Kondurit-E が生成することは、Benzoglykol に Perbenzoesäure が反応して 1.4-Epoxyd(III)が生成し、加水分解の際 Walden 反転を伴って Kondurit-E が生成するものと考えられる。この様に 1.4-Epoxyd が容易に且つ可成好収量で得られることは甚だ興味深い事柄である。

次に Tetraacetoxo-kondurit-E(VII)を除いた油状の Tetraacetat を減圧蒸溜すると、沸点の一定した Sdp. 0.5 162—163° の無色の粘稠液体が得られる。これを Kondurit-E の場合と同様に Ammonolyse すると、Sirup 状の Kondurit 混合物が得られる。この Sirup は放置しても結晶しないので、abs. Methanol に溶解し、 Al_2O_3 の Kolumne を通して容易に溶出してくる部分と Al_2O_3 に吸着される部分に分割する。溶出した油状物は abs. Aceton で抽出すると結晶化し、abs. Alkohol から再結すると Schmp. 140—141° の Kondurit-A(VIII) が得られる。この物質は天然 Kondurit と混融しても融点の降下を示さず、同一物質であることを確認した。

一方 Al_2O_3 Kolumne に吸着された物質は 90% Methanol で数回抽出すると Schmp. 199—200° の Kondurit (IX) が得られ、これは McCasland の合成した Kondurit-B との混融試験により同一物質であることを確認した。

以上の如く Benzoglykol の Perbenzoesäure による *trans*-Hydroxylierung により理論的に可能な Kondurit の3異性体即ち Kondurit-A、-B 及び -E を全て合成することに成功した。

次に Benzoglykol を水に溶解し Osmiumtetroxyd の存在下で Silberchlorat を数日間作用せしめて得た Sirup を acetyl 化すると、Schmp. 92° の Tetraacetat が得られたが、これを Ammonolyse することにより Schmp. 148—149° の Kondurit(XIII)を得た。この Kondurit は McCasland の Kondurit-C との混融試験により同一物質であることを確認した。

然し乍ら Benzoglykol の *cis*-Hydroxylierung により当然生成すると思われる今1つの異性体、Kondurit-F(XV) は本実験では単離出来なかった。この反応において Hydroxylierung Produkt としては Kondurit-C がその主成分であることは確実であるが、Kondurit-F が果して生成せぬか否かは更に検討中である。又 Angyal の合成した Kondurit-D はその

OH 基は全て *cis* の立体配座を有するから吾々の *trans*-Benzoglykol からは合成出来ない。

実 験

Benzoglykol-diacetat(II) の Perbenzoesäure による酸化

II (Sdp. 5 112°) 1g を 5ml の Chloroform に溶解し、これに Perbenzoesäure の Chloroform 溶液 (1ml 中に 59mg の Perbenzoesäure を含む) 15ml を加え、3日間冷蔵庫中に放置後、2N Na_2CO_3 液、次いで水で振盪する。Chloroform 溶液は脱水後溶媒を追い、残留物を減圧蒸溜すると、Sdp. 1 122—127° の 1.2-及び1.4-Epoxyd の混合物が得られる。収量 1.03g.

Tetraacetoxo-kondurit-E(VII)

Epoxyd 混合物 (III+IV) 1.54g に 10ml の水と1滴の 2N H_2SO_4 を加え、湯煎上で加温すると間もなく油状物は溶解するので、冷却後1滴の 2N Na_2CO_3 を加えて中和した後、減圧で蒸発乾固すると、粘稠な油状物が得られる。収量 1.56g。この油状物を 5g の Pyridin に溶解し、冷し乍ら 7.5g の無水醋酸を加える。一夜室温に放置後水中に注ぎ込むと、油は次第に固り、一部結晶してくる。油状物と水層を傾斜して分け、水層に析出した結晶を濾別し、濾液は Äther で抽出する。又油状物を Äther に溶解し、Äther 溶液は合した後、稀硫酸、飽和重曹水、次いで、水の順で振り、脱水後 Äther を追う。残留物から再び結晶が析出するので、これに少量の Äthanol を加え、結晶を濾別する。結晶を Äthanol から再結すると Tetraacetoxo-kondurit-E(VII)が得られる。Schmp. 152.5—153°, 収量 0.49g.

$C_{14}H_{18}O_8$ (314.3) Ber. C 53.50 H 5.77

Subst. (mg) 3.396 Gef. C 53.60 H 5.93

結晶を濾別して得られた油状物は減圧蒸溜すると、Sdp. 1 157—158° の Tetraacetoxo-kondurit-A (V) と -B(VI) の混合物が得られる。収量 1.42g.

Kondurit-E(X)

VII 0.32g に Ammoniak 飽和の無水 Methanol 22ml を加えて室温に一夜放置後減圧で溶媒を追うと結晶が得られる。これを 8mm の減圧下、70° の湯浴中で加温すると、次第に Acetamid が昇華してくるので、これを充分に除いた後粗結晶を無水 Äthanol から再結すると Schmp. 179—180° の板状晶の Kondurit-E(X) が得られる。収量 0.1g (67.5% d. Th.)

$C_8H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90

Subst. (mg) 5.403 Gef. C 49.42 H 6.98

X の接触還元

X 60mg を 10ml の Äthanol に溶解し、10% Pd-

BaSO₄ 50mg の存在下で還元すると、10 分間で10ml (1-Mol. H₂, 理論量) の水素を吸収する。触媒を濾別後溶媒を追い、一夜デシケーター中で放置すると結晶となる。無水 Äthanol から再結すると Schmp. 209—210° の Tetrahydroxy-cyclohexan (XI) が得られる。収量 50mg (82% d. Th.)

この結晶は Th. Posternak 及び H. Friedli の „cyclohexan-tetrol-1.2/3.4“ (Schmp. 208—209°) と混融しても融点降下を示さなかつた。

C₆H₁₂O₄ (148.2) Ber. C 48.64 H 8.16
Subst. (mg) 3.352 Gef. C 48.61 H 7.88

本物質 (XI) は空气中に放置すると容易に 2 分子の結晶水を取つて Schmp. 79—81° の Prism 状晶となる。

C₆H₁₂O₄ · 2H₂O (184.2) Ber. C 39.14 H 8.71
Subst. (mg) 3.750 Gef. C 39.19 H 8.80

Kondurit-A(VIII) と Kondurit-B(IX)

上記の VII を除いた油状部 1.19g を再溜して精製すると Sdp. 0.5 162—163° の無色の粘稠液体 0.96g を得る。これに 40ml の Ammoniak 飽和の無水 Methanol を加えて Ammonolyse すると稍着色した油が得られ、これはデシケーター中に放置しても結晶しない。そこでこれを少量の無水 Methanol に溶解し、予め作製した Al₂O₃ の Kolumne (長さ11cm, 直径1.5cm) に注ぎ込み、無水 Methanol で溶出する。最初少量の Acetamid が、次いで 0.11g の Sirup が溶出してくる。約50ml の無水 Methanol で溶出後、90% の Methanol で Kolumne を洗うと更に 0.09g の Sirup が得られた。

最初に溶出してきた Sirup 0.11g を無水 Aceton 中で擦ると結晶化し、これを無水 Äthanol から再結すると Schmp. 140—141° の Kondurit-A(VIII) となつた。収量 60mg。

本物質は天然 Kondurit (Schmp. 141°) と混融しても融点降下を示さなかつた。

C₆H₁₀O₄ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90
Subst. (mg) 3.162 Gef. C 49.51 H 7.29

後に溶出してくる Sirup 0.09g を無水 Aceton で抽出すると結晶するが、これを更に無水 Methanol に溶解し、少量の温 Benzol を加えて冷却すると Schmp. 119—200° の結晶が析出する。収量 40mg。

本物質は McCasland の合成した Kondurit-B と混融しても融点降下を示さなかつた。

C₆H₁₀O₄ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90
Subst. (mg) 3.007 Gef. C 49.58 H 7.03

Tetraacetoxy-kondurit-C (XIII)

I 0.42g を 5ml の水に溶解し、これに AgClO₃

0.21g と、OsO₄ 1.5mg を 5ml の水に溶解したものを加えると、液は直ちに黒褐色となる。これを室温に 4 日間放置後、析出した AgCl の沈澱を濾別し、濾液を Äther 抽出すると未反応物 10mg を得る。水層部は減圧で蒸発乾固すると 0.56g の Sirup を得た。これを 1.5g の Pyridin に溶解し、3g の無水醋酸を加えて一夜室温に放置後氷水中に注ぎ込む。これを Äther 抽出し、飽和重曹水で振り、水で洗滌後、脱水して Äther を追う。抽出物 0.65g を得た。これは放置すると次第に結晶となる。Methanol から再結すると Schmp. 92° の Tetraacetoxy-kondurit-C (XIII) を得る。収量 0.4g. (34.5% d. Th.),

C₁₄H₁₈O₈ (314.3) Ber. C 53.50 H 5.77
Subst. (mg) 3.707 Gef. C 53.58 H 5.92

濾液から Sdp. 1 164—165° の液体 0.1g が得られる。

Kondurit-C (XIV)

XIII 0.31g に Ammoniak 飽和の無水 Methanol 22ml を加え、一夜室温に放置後、減圧で溶媒を追う。残留物を減圧で加温して出来るだけ Acetamid を除去した後、無水 Äthanol から再結すると、Schmp. 148—149° の結晶 0.1g (70% d. Th.) を得た。本物質は McCasland の合成した Kondurit-C と混融しても融点降下を示さない。

C₆H₁₀O₄ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90
Subst. (mg) 3.806 Gef. C 49.30 H 7.11

天然 Kondurit, Tetrahydroxy-cyclohexan の試料は Prof. Th. Posternak から、Kondurit-B は Prof. McCasland から送つて頂いた。又 Kondurit-C の混融試験は Prof. McCasland にして頂いた。茲に記して感謝する。又以上の実験において元素分析は三井教授にお願いした。茲に感謝の意を表する。

文 献

- 1) a) II. Mitteil.: M. Nakajima, I. Tomida, A. Hashizume u. S. Takei, Chem. Ber. **89**, 2224 (1956); 中島稔・富田一郎・橋爪昭人: 防虫科学, **21**, 99 (1956) b) I. Mitteil.: S. Takei, M. Nakajima u. I. Tomida, Chem. Ber. **89**, 263 (1956); 中島稔・富田一郎・橋爪昭人: 防虫科学, **21**, 14 (1956)
- 2) K. Kubler, Arch. Pharmaz. **246**, 620 (1908)
- 3) W. Kern u. H. Momsen, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **276**, 463 (1938)
- 4) W. Kern, W. Fricke u. H. Steger, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **278**, 145 (1940)
- 5) G. Dangschat u. H. O. L. Fischer, Natur-

wissenschaften 27, 756 (1939)

6) G. E. McCasland u. E. C. Horswill. J. Amer. chem. Soc. 75, 4020 (1953)

7) G. E. McCasland u. J. M. Reeves, J. Amer. chem. Soc. 77, 1812 (1955)

8) Privatmitteilung vom 6. August 1956

9) Th. Posternak u. H. Friedli, Helv. chim. Acta 36, 251 (1953)

Résumé

Von Inositen ausgehend haben kürzlich G. E. McCasland und Mitarbb.^{6,7} Kondurit-B (IX) und -C(XIV), S. J. Angyal⁸ Kondurit-D (XVI) und den optisch aktiven Kondurit-E (X) hergestellt. Während diese Forscher für die Darstellung der Kondurite stets von Inositen ausgingen, haben wir hier die vier Stereoisomeren des Kondurits aus unserem Benzolglykol¹¹ (*trans*-5, 6-Dihydroxycyclohexadien-(1, 3)) (I) dargestellt, unter ihnen auch den natürlichen Kondurit-A (VIII), der 1908 zuerst von K. Kubler⁹ aufgefunden und doch bisher noch nicht synthetisch gewonnen wurde.

Benzolglykol-diacetat (II) lieferte bei der Behandlung mit perbenzoesäure eine ölige Substanz, das ein Gemisch von 1, 2-Epoxyd (III) und 1, 4-Epoxyd (IV) ist und durch Hydrolyse und nachfolgende Acetylierung ein Gemisch von kristallinischem und öligem Tetraacetat der Kondurite lieferte.

Das kristallinische Tetraacetat vom Schmp.

152, 5-153° (VII) gab bei der Ammonolyse das neue Isomere X vom Schmp. 179-180°, das bei der katalytische Hydrierung in das Tetrahydroxycyclohexan vom Schmp. 209-210° (XI) übergeht. Diese Stoff wandelte sich an der Luft unter Aufnahme von 2 Moll. Wasser in Prismen von Schmp. 79-81° um. XI ist identisch mit dem von Th. Posternak und H. Friedli⁹ erhaltenen "Cyclohexantetrol-1, 2/3, 4; daraus ergibt sich für das neue Isomere (X), das wir Kondurit-E nennen, die Konstellation $\overline{HH}aeaa$.

Das nach Abtrennung der Kristalle erhaltene Öl wurde nach Destillation und nachfolgendem Ammonolyse durch Chromatographie in zwei Fraktionen getrennt. Die leicht eluierbare Substanz ergab Kondurit-A vom Schmp. 140-141° (VIII), der mit dem natürlichen Kondurit keine Schmelzpunktniedrigung zeigte. Die fester adsorbierte Substanz gab auch einen stereoisomeren Kondurit vom Schmp. 199-200° (IX), der mit dem von G. E. McCasland⁶ hergestellten Kondurit-B identisch war.

Bei Einwirkung von Silberchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd lieferte Benzolglykol (I) einen Sirup, der der Acetylierung und nachfolgendem Ammonolyse zu einem stereoisomeren Kondurit vom Schmp. 148-149° (XIV), der mit dem G. E. McCasland dargestellten Kondurit-C identisch war.

The Preparation and Insecticidal Activity of Some Aryl Benzenesulphonate. Kaoru OHTA (Laboratory of Food, Kyoto Women's University, Kyoto). Received Apr. 30, 1957. *Botyu-Kagaku* 22, 251, 1957 (with English résumé, 255)

45. 芳香族ベンゼンサルホネートの合成とその殺虫効力* 太田 馨 (京都女子大学 食品学教室)

32. 4. 30. 受理

Polychlorophenyl benzenesulphonate, Nitrophenyl benzenesulphonate. その他二三の芳香族ベンゼンサルホネート等数種を合成し, ミカンノアカダニの成虫及び卵に対する殺ダニ, 殺卵効力を検討した結果かなり良い効果を示し, 殺ダニ効力は 2, 3, 4, 6-tetrachlorophenyl benzenesulphonate が最高を示し, 殺卵作用は p-nitrophenyl benzenesulphonate が最上であつたが何れも *Ovo-tran* にはややおよばなかつた。

芳香族ベンゼンサルホネート系化合物中には殺虫効力, 特に強力な殺ダニ, 殺卵作用を有するものがあることはよく知られている。すなわち, DDT の発見者 Müller⁷⁾ 等が DDT 発見までの過程において, Polar-

rot 製造時の副産物である toluene sulphochloride が強力な殺虫効力を示すことを知り, 各種 sulphonate を合成し, その殺虫効力を調べ, 脂肪族アルコールの sulphoester は弱い作用を示したが, 芳香族サルホン誘導体は強力であり, 特に 4-chlorophenyl 4-chlorobenzenesulphonate が優秀であることを報告してい

* 本報告の概要は昭和 32 年 4 月 11 日 日本農芸化学会大会 (東京) にて講演。