

Synthesis of Homochrysanthemic Acid and related Compounds.* Yoshio KATSUDA, Tadayoshi CHIKAMOTO (Research Laboratory of Dainippon Jotyugiku Co. Ltd.) and Yuzo INOUE (Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Jan. 8, 1958. *Botyu-Kagaku*, 23, 5, 1958 (with English résumé, p. 12)

2. ホモ第一菊酸と関連化合物の合成 勝田 純郎・近本 惟好 (大日本除虫菊株式会社研究所) 井上 雄三 (京都大学化学研究所) 33. 1. 8 受理

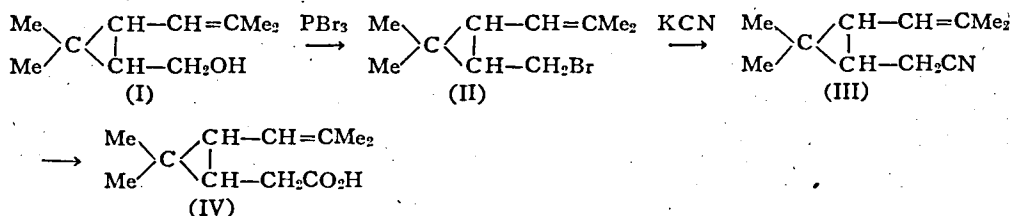
(±)-*trans*-Chrysanthemoyl chloride と diazomethane との Arndt-Eistert 反応は (±)-*trans*-homochrysanthemic acid, mp. 80~80.5°, を与え, この構造はオゾン酸化で acetone と (±)-*trans*-homocaronic acid, mp. 191°, を生ずることから証明した。(±)-*cis*-Chrysanthemoyl chloride からは, 予期に反し, 同一反応で homo-acid を与えず *cis*-configuration を保持したまゝ, 異例の分子内転位を起し, 環の拡大した (±)-*cis*-3-isobutenyl-2, 2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid, bp. 104~5°/2 mm., を与え, この構造はオゾン酸化で acetone と *cis*-norpinic acid, mp. 175°, を生ずることから証明された。

(±)-*trans*-Homochrysanthemic acid 及び (±)-*cis*-3-isobutenyl-2, 2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid は熱稀硫酸処理によつていずれも容易に環開裂 C(1)–C(2) して同一の δ, δ-dimethyl-γ-isobutenyl-δ-valerolactone, bp. 88°/2 mm., を与える。この δ-lactone の構造は理論的に帰納され, 且又実験的にもオゾン酸化で acetone と γ-carboxy-δ, δ-dimethyl-δ-valerolactone, mp. 175°, が得られることから実証された。この結果, hydration, pyrolysis 等に対する caronic acid, homocaronic acid, 第一菊酸の挙動と homochrysanthemic acid のそれとを比較し, 若干の理論的考察を加え, 又 Simonsen の lactonic acid, mp. 101°, の構造を決定した。

天然 “pyrethrins” 及び種々の合成 pyrethroids の化学構造と殺虫性に関して, 殺虫性を表わすのに必要な平面構造上の条件は, 酸成分及び cyclopentenolone 成分に就いて, 既に多くの研究が為されている。最近 10 年間に於ける pyrethroids 化学の進歩は特に目覚ましいものがあるが, 更に pyrethroids の立体異性と殺虫性の研究が行われ, Gersdorff 及び Milton 等¹⁾ は allethrin の 8 つの光学, 幾何異性体間の相対的殺虫効力を明らかにした。例えば (+)-allethronyl-(+)-*trans*-chrysanthemate (天然 “pyrethrins” と同一光学系統を有す) は (–)-allethronyl-(–)-*cis*-chrysanthemate の約 500 倍の殺虫効力を持つと云われている。

Pyrethroids の殺虫性が絶対配置と密接な関係を有し, 平面構造上の必須条件の外に酸成分の cyclopro-

pane 環の 1 位及び 3 位の不斉炭素原子に関する立体配置と, cyclopentenolone 成分の 4 位の不斉炭素原子に関する立体配置に依つて規制される pyrethroids 分子全体としての空間的に占める分子形が殺虫性との間に根本的な関連性を持つと考えられる。かゝる分子絶対配置の概念は大野等²⁾ に依つて唱えられているが, cyclopropane 1 位炭素と cyclopentenolone 4 位炭素原子とを結ぶ ester 結合が分子の形に最も大きな変化を与える事から, 1 つの methylene group の挿入により ester linkage を延長し, 殺虫力の劣る (–)-*cis*-acid-(–)-alcohol の組合せの殺虫性が改良出来れば極めて興味深い。著者等はかゝる見地から分子の絶対構造と殺虫性の理論を実験的に求めんとして chrysanthemic acid の higher homologue の合成を試みた。



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

上式の如く *trans*-chrysanthemol³⁾ を bromide, 次で nitrile に導き、之を加水分解して homo-acid を得んと試みたが, nitrile の加水分解の結果主として出発物質である *trans*-chrysanthemic acid が得られ homo-acid は僅かしか得る事が出来なかつた。

そこで著者等は Arndt-Eistert 反応により homo-acid の合成を試み (±)-*trans*-chrysanthemoyl chloride (V) と diazomethane から好収率で (±)-*trans*-homochrysanthemic acid (VIII), mp. 80—80.5°, を得た。本報告では主としてこの反応に就いて述べる。

この homo-acid (VIII) は速に臭素を吸収し、過マンガン酸カリ液を脱色する。又 Adams 白金触媒で水素添加すれば 1 mole の水素を吸収して (±)-*trans*-dihydrohomochrysanthemic acid (X), bp. 99°/2 mm., を生ずる。更に VIII はオゾン酸化に依り acetone (2,4-dinitrophenylhydrazone, mp. 126°, として確認) と *trans*-homocaronic acid (IX), mp. 190—1°, を得る事により homo-acid (VIII) の構造は証明され、又 VIII は *p*-bromophenacyl ester, mp. 38—9°, 及び anilide, mp. 112.5—114°, を与えた。

cis-Isomer の場合は特異な反応を示し、(±)-*cis*-chrysanthemoyl chloride (XI) と diazomethane から同様の反応により (±)-*cis*-3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid (XIV), bp. 104—5°/2 mm., を得た。

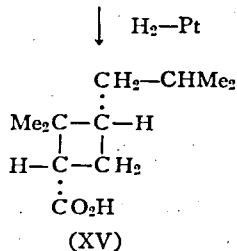
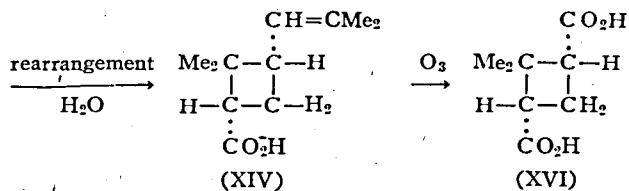
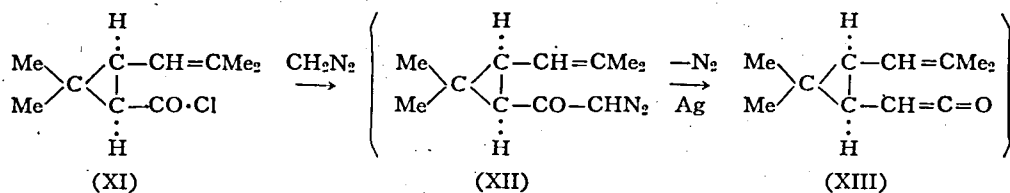
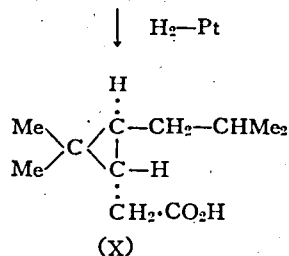
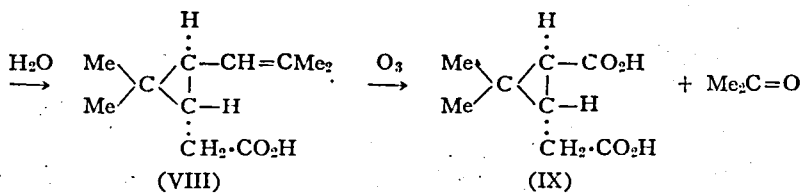
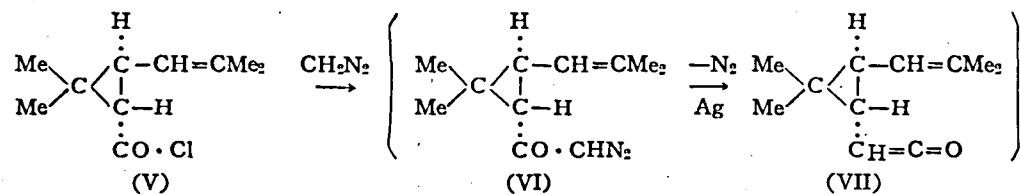
この酸 (XIV) は臭素を吸収し、過マンガン酸カリ液を脱色し、又 Adams 白金触媒で水素添加すれば 1 mole の水素を吸収して dihydro-acid (XV), bp. 97—8°/2 mm., を生ずる。XIV はオゾン酸化に依り acetone (2,4-dinitrophenylhydrazone, mp. 126°, として確認) と *cis*-norpinic acid⁴⁾ (XVI), mp. 173—5°, を生じ (±)-*cis*-homocaronic acid は得られなかつた。この結果 (±)-*cis*-chrysanthemoyl chloride からは Arndt-Eistert 反応に依り XIV が得られる事が明らかとなつた。この酸 (XIV) は *p*-bromophenacyl ester, mp. 43—4°, anilide, mp. 84—6° を与え、*cis*-norpinic acid は anilide, mp. 212—3°, に誘導し文献記載⁵⁾ と一致することを更に確認した。

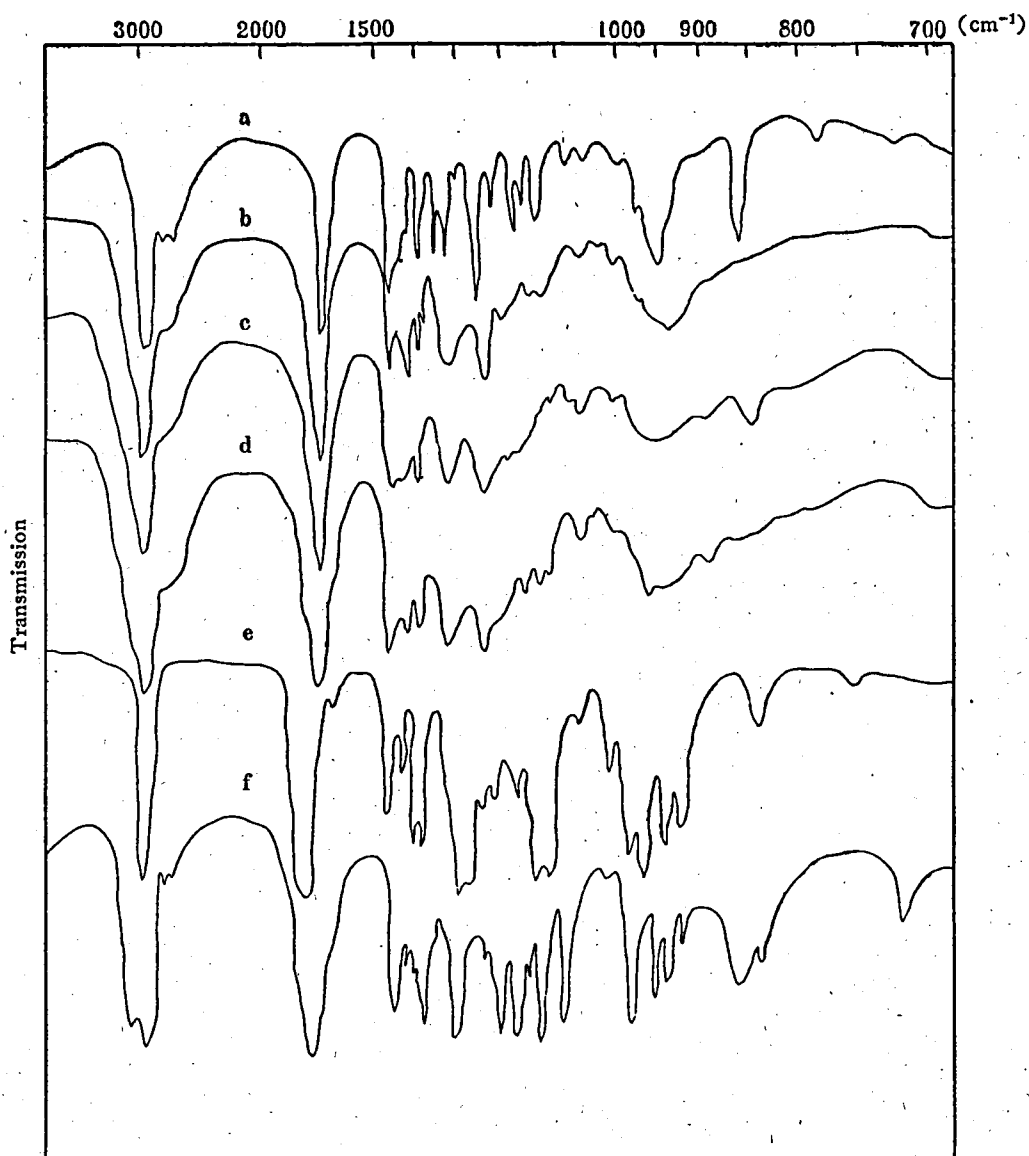
この様に Arndt-Eistert 反応により炭素結合が1つ増加せずに、炭素環が拡大するという様な特異な反応例は未だ報告されていない。*cis*-酸に於けるこの特異反応は、この分子の立体構造で bulky な isobutenyl 基と carboxyl 基とが互に極めて接近した位置にあるため、立体障害を生じ Arndt-Eistert 反応の正常な進行が阻害されることに起因することは、同一の反応

条件のもとで *trans*-酸 (*cis*-酸の如き立体障害の起らぬ) が正常な Arndt-Eistert 反応の生成物たる homo 酸を与えることから明白である。この特異反応は diazomethane を作用させる事により carbocyclic ketones の環拡大が起る mechanism と幾分類似している⁶⁾。この場合 *cis*-configuration は反応を通じて保持されて居り、分子内転位による環拡大は最後の XIII—XIV の段階において起るものと考えられる。

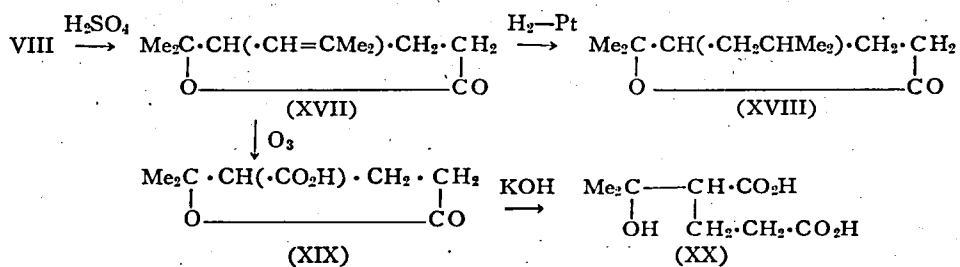
松井⁷⁾ は Arndt-Eistert 反応に依り *cis*-homo-chrysanthemic acid の合成を試み、bp. 145—6°/14 mm. の酸性物質を得、これから mp. 78—9° の結晶酸 (*p*-bromophenacyl ester mp. 47—55°) を少量分離し、その結晶酸を *cis*-homochrysanthemic acid であるとしているが、それに対する実験的証明はなされていない。著者等の酸と直接比較してはいないが、松井の結晶酸は恐らく彼の称する *cis*-homochrysanthemic acid ではなく、今回著者等の得た (±)-*trans*-homo acid であつて、松井の出発物質として用いた (±)-*cis*-第一菊酸中に夾雑した少量の (±)-*trans*-第一菊酸に由来するものと考えられる。然して松井の合成の主生成物である上記の液体酸はこれ又著者等がその構造を証明した cyclobutane 酸 (XIV) であろう。

(±)-*trans*-Homochrysanthemic acid (VIII) 及び (±)-*cis*-3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid (XIV) は稀硫酸と加熱する事により容易に lactone 化されるが之は極めて興味深い事である。(±)-*trans*-Chrysanthemic acid は 5% H₂SO₄ と加熱すると加水されて (±)-*trans*-δ-hydroxy-dihydrochrysanthemic acid を生じるが VIII は同様処理に依り速に lactone 化されて bp. 88°/2 mm. の lactone (XVII) を与える。VIII の分子模型によると carboxyl group と isobutenyl group が非常に離れているので ε-lactone の形成は (不可能でないとしても) 非常に困難であり、VIII から lactone を形成する為には cyclopropane 環の開裂と、これと同時に carboxyl 基の分子内反応とが必要となつて来る。この予想は lactone の IR 吸収 spectrum の band が tri-substituted ethylene (835 cm⁻¹) 及び δ-lactone (1755 cm⁻¹) を示す事により裏付けられた。この lactone は臭素を吸収し Adams 白金触媒により水素添加すれば丁度 1 mole の水素を吸収して dihydro-lactone を与える。又オゾン酸化に依り acetone と δ-lactonic acid (XIX), mp. 175°, を得た。XIX の alkali 加水分解に依り δ-lactone 環は開裂されて hydroxy-acid (XX) を得る。之は純粹に単離はしなかつたが Denigès 試薬に対し positive,





Infra-red spectra of a) ($\pm$)-*trans*-Homochrysanthemic acid (nujol) b) ($\pm$)-*trans*-Dihydrohomochrysanthemic acid (liquid) c) ($\pm$)-*cis*-3-*iso*Butenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid (liquid) d) ($\pm$)-*cis*-3-*iso*Butyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid (liquid) e) ($\pm$)- γ -*iso*Butenyl- δ , δ -dimethyl- δ -valerolactone (liquid) f) ($\pm$)- γ -Carboxy- δ , δ -dimethyl- δ -valerolactone (nujol)



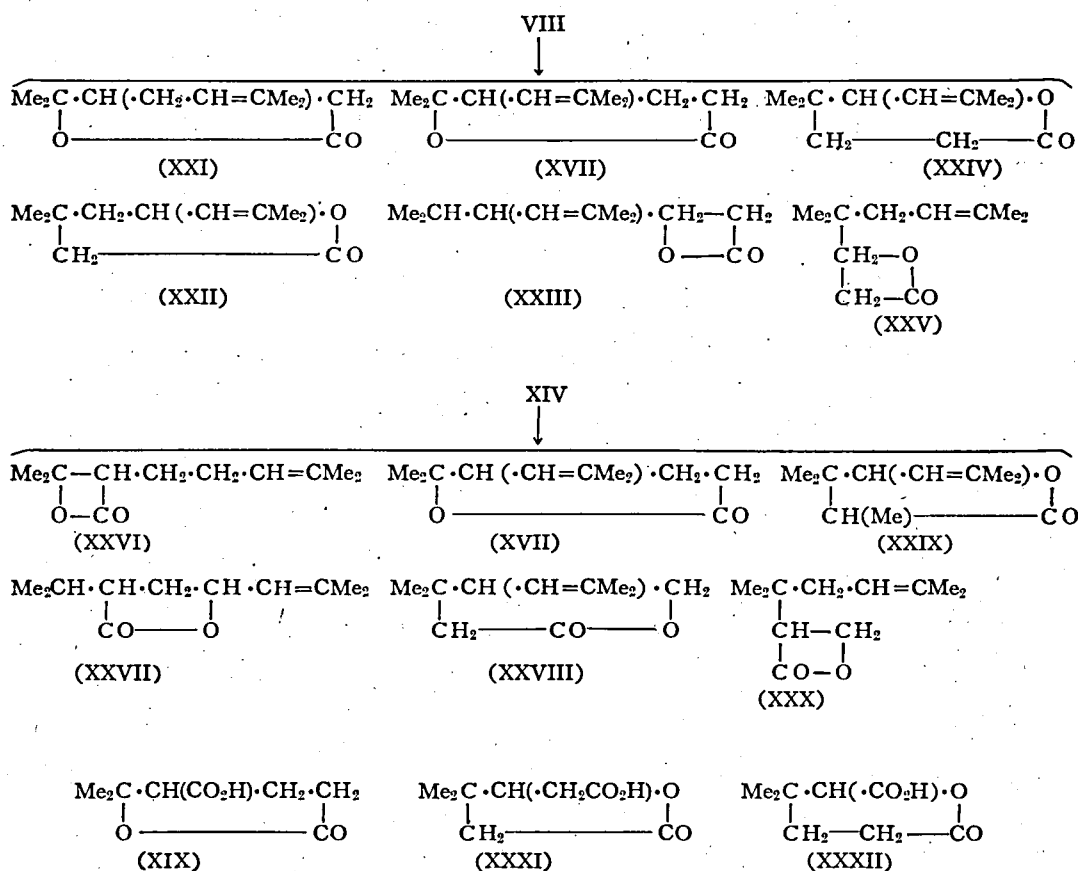
Nessler 試薬に対し negative を示し第三級 alcohol の存在を確認した。

VIII から cyclopropane 環の開裂と同時に carboxylic 基の intramolecular attack によつて lactone が形成される場合6つの構造* が考えられ、この中でXXI 及び XVII のみが上述の実験結果から得られた条件を満足させ得る。然るに XXI はオゾン酸化に依り terpenylic acid, mp. 90°, を与える筈であるが、若者等の得た lactonic acid の mp. は之に一致しないから XXI は当然除外される事になる。従つて mp. 175° の lactonic acid は γ -carboxy- δ,δ -dimethyl- δ -valerolactone (XIX) であり、従つてもとの lactone は δ,δ -dimethyl- γ -isobutenyl- δ -valerolactone であることになる。この lactone は Crombie⁹⁾ に依つて構造決定された (±)-pyrocinn (β -isobutenyl-*iso*hexano- γ -lactone) の homologue である。

興味深い事には (±)-*cis*-3-isobutenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid (XIV) を稀硫酸で加熱すると、VIII から同様にして得られた lactone

(XVII) と全く同一物が好収率で得られる。2つの異つた給源である VIII 及び XIV から得られた lactone が同一物である事は IR-spectrum, 沸点及び屈折率の完全なる一致及びオゾン酸化に依り acetone 及び同一 lactonic acid (XIX) を得る事により確認した。先に VIII から得られた lactone に対し XVII の構造を結論したが、以上の如く全く異つた酸 (XIV) から同一の lactone が得られた事に依つてその構造はさきの結論の如く XVII である事が更に確証される。即ち XIV から得らるべき lactone には理論的に下記の6構造が可能であるが、このうち XVII だけが、VIII から導かれ得る lactone 構造 (前記6種) のうちの1つと共通であり得るからである。

Owen 及び Simonsen⁹⁾ は (±)-*cis*-homocaronic acid を塩酸と封管中で 100° に加熱して mp. 101—2° の lactonic acid を得、この lactonic acid の構造は決定しなかつたが XIX 又は XXXI であろうと推論している。



* 殆んどあり得ない β -lactone 構造は除外する。

而し、この外に terpenylic acid や β -lactonic acid を除けば XXXII の構造も理論的に可能である。以上の3つの lactonic acid の中で XIX は著者等が得た mp. 175° の lactonic acid であり XXXI は Perkin¹⁰ に依つて得られた mp. 154—6° の lactonic acid であるから、Simonsen の lactonic acid は XXXII の構造を持つ γ, γ -dimethyl- δ -carboxy- δ -valerolactone でなくてはならぬ。

Chrysanthemic acid が (±)-pyrocin に、又 caronic acid が terebic acid に lactone 化されるには強烈なる反応条件を必要とするのに対して (±)-*trans*-homochrysanthemic acid 及び (±)-*cis*-3-isobutenyl-2, 2-dimethyl cyclobutane-1-carboxylic acid は遙かに弱い条件で cyclopropane 及び cyclobutane 環が開裂して *tert.*- δ -lactone となることは興味深い。

更に以上何れの場合でも lactone 化は *gem.*-dimethyl carbon C₍₂₎ と、carboxyl 又は carboxymethyl のついた carbon C₍₁₎ の結合が切れて carboxyl group の intramolecular attack により起つているが homocaronic acid の場合にのみ C₍₁₎—C₍₂₎ 結合が切れて *sec.*-lactonic acid が出来ている事は興味深い事である。

他の径路に依る *cis*-homochrysanthemic acid の合成、及び *trans*-homochrysanthemic acid と allethrolone との光学異性 ester 類の生物試験に就ては現在実験中であるから近く報告の予定である。

実 験

融点及び沸点は補正しなかつた IR吸収はShimadzu double beam spectrophotometer (Model AR-275) で行なつた。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*-Chrysanthemyl bromide (II)

既述の方法で作られた (±)-*trans*-chrysanthemol 23g と pyridine 4 ml. を 7 ml. の benzene に溶解し、-20° 位に冷却したものの中へ phosphorus tribromide 16g を 10 ml. の benzene に溶かした溶液を攪拌下に徐々に滴下する。室温に一夜放置した後、減圧下に蒸溜し、55°—75°/10 mm. の溜分を集める (30g)。溜出物を pet. ether (bp. 40—60°) にとり、これを冷 10% NaOH, 5% H₂SO₄ で洗滌し乾燥後 pet. ether を溜去し残留物を減圧蒸溜すれば (±)-*trans*-chrysanthemyl bromide (22g) を得る。収率 68%, bp. 88—9°/23mm, n_D^{20} 1.4758。

(±)-*trans*-Chrysanthemyl nitrile (III)

KCN 27g, 水 4 ml. 及び ethanol 10 ml. を攪拌下に加熱し、KCN を十分溶解させた後 (±)-*trans*-

chrysanthemyl-bromide 8g を徐々に滴下する。滴下終了後も加熱しつつ更に3時間攪拌をつゞける。Ethanol を溜去した後、残渣を benzene で抽出し、benzene 溶液を水で洗滌し乾燥後 benzene を溜去し、残留物を減圧蒸溜すれば (±)-*trans*-chrysanthemyl nitrile を得る (5.0g)。収率 84%, bp. 62—4°/10mm。

(±)-*trans*-Chrysanthemyl nitrile の加水分解。

上記 nitrile 4g に 2N-ethanolic KOH 25 ml. を加え 15時間加熱する。Ammonia の発生が止まれば減圧下に溶剤を溜去し残渣を ether で抽出して中性物を除去する。水層を酸性にして ether で抽出し乾燥後 ether を溜去すれば結晶 (3g) を得る。Pet. ether で分別結晶により少量の (±)-*trans*-homochrysanthemic acid, mp. 80—80.5° (下記参照) と出発物質である (±)-*trans*-chrysanthemic acid (ca. 2g) を得た。Nitrile の加水分解からは反応条件をいろいろ変えても homo-acid を好収率で得られなかつた。

(±)-*trans*-Homochrysanthemic acid (VIII)

Nitrosomethylurea 50g から常法に依つて作つた diazomethane の ether 溶液 (ca. 500 ml.) を 0—5° に冷却したものの中へ (±)-*trans*-chrysanthemyl chloride 18g を 30 ml. の absol. ether に溶かした溶液を徐々に滴下する。滴下終了後 20—25° に3時間保ち、減圧下に ether を溜去すれば (浴温 30° 以下) 黄色の (±)-*trans*-chrysanthemyl diazomethane 24g を得る。Ammonia 水 (sp. gr. 0.898) 175 ml. 及び 10% 硝酸銀 37 ml. の溶液を 60—70° に加温しつつ上記の粗 diazo-ketone 24g を 100 ml. の dioxane に溶かした溶液を加え、更に3時間還流加熱する。Dioxane を溜去後、残渣を ether で抽出し粗 amide 23g を得る。Amide を 10% methanolic NaOH で12時間加水分解を行い methanol を溜去する。残渣は ether 抽出に依り中性部を除いた後、alkali 溶液を酸性にして ether で抽出する。Ether 溶液は洗滌、乾燥後 ether を溜去し残留物を減圧蒸溜すれば (±)-*trans*-homochrysanthemic acid 14.5g を得る。収率 82% (使用した酸塩化物に対し) bp. 106—7°/2mm, mp. 80—80.5°, equiv. Found 182.5 Calcd. for C₁₀H₁₇CO₂H. 182.3, (Anal. Found: C, 72.35; H, 9.77; Calcd. for C₁₁H₁₈O₂; C, 72.49; H, 9.96.) この homo-acid は臭素を速に吸収し、過マンガン酸カリ溶液を脱色する。IR-spectrum はFig. 参照。Anilide, mp. 112.5—114° (Anal. Found; C, 79.30; H, 9.27; N, 5.51; Calcd. for C₁₇H₂₃ON; C, 79.33; H, 9.01; N, 5.44). *p*-Bromophenacyl ester, mp. 38—9° (Anal. Found; C, 60.43; H, 6.07; Calcd. for C₁₉H₂₃O₃Br; C,

60.16; H, 6.07)

(VIII) の接触還元: VIII 0.9g 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 16.5° に於て 119 ml の水素 (1 mole) を吸収し (±)-*trans*-dihydro-homochrysanthemic acid を生成する. bp. 99°/2mm, n_D^{20} 1.4461, equiv Found 184.1 Calcd. for $C_{10}H_{19}CO_2H$ 184.3. IR-spectrum は Fig. 参照. *p*-Bromophenacyl ester, mp. 51° (Anal. Found; C, 59.98; H, 9.63; Calcd. for $C_{19}H_{25}O_3Br$; C, 59.84; H, 6.61).

(VIII) のオゾン酸化: VIII 1.0g 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-dinitrophenyl hydrazone (mp. 126°) として分離し, 之は標本試料と混融しても mp. の降下を来たさない. 残渣からは *trans*-homocaronic acid, mp. 190—91° (0.6g) を得た. equiv. Found. 86.0 Calcd for $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ 86.1, (Anal. Found; C, 55.60; H, 7.03; Calcd. for $C_8H_{12}O_4$; C, 55.80; H, 7.03.)

(±)-*cis*-3-*iso*Butenyl-2,2-dimethyl-cyclobutane-1-carboxylic acid (XIV)

(VIII)と同様操作に依り, (±)-*cis*-chrysanthemoyl chloride 28.0g と diazomethane (nitrosomethylurea 78g から合成) から (±)-*cis*-3-*iso*butenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid 14g を得た. 収率 51%, bp. 104—5°/2mm, n_D^{20} 1.4780, equiv. Found. 183.1 Calcd. for $C_{10}H_{19}CO_2H$ 182.3. IR-spectrum は Fig. 参照. Anilide, m.p. 84—6° (Anal. Found; C, 79.30; H, 8.89; N, 5.50; Calcd. for $C_{17}H_{23}ON$; C, 79.33; H, 9.01; N, 5.44) *p*-Bromophenacyl ester, mp. 43—4° (Anal. Found; C, 60.70; H, 6.13; Calcd. for $C_{19}H_{25}O_3Br$; C, 60.16; H, 6.07).

(XIV) の接触還元: XIV 0.9g 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 16.5° に於て 115 ml. の水素 (1 mole) を吸収し dihydro-acid を定量的に生成する. bp. 97—8°/2mm, n_D^{20} 1.4532, equiv. Found. 184.0 Calcd. for $C_{10}H_{19}CO_2H$ 184.3. IR-spectrum は本文 Fig 参照.

(XIV) のオゾン酸化: XIV 1.0g 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つた. 残渣からは *cis*-norpinic acid, mp. 172—5° (0.85g) を得た. equiv. Found. 86.0 Calcd. for $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ 86.1, (Anal. Found; C, 55.71; H, 7.16; Calcd. for $C_8H_{12}O_4$; C, 55.80; H, 7.03), monoanilide, mp. 212—3° (Anal. Found; C, 67.79; H, 7.01; N, 5.71; Calcd. for $C_{14}H_{17}O_3N$; C, 68.00; H, 6.93; N, 5.66). その他文献⁴⁾ 記載の諸性質と完全に一致した.

δ,δ -Dimethyl- γ -isobutenyl- δ -valerolactone (XVII)

a) From (±)-*trans*-homochrysanthemic acid: VIII 3.0g 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 溶液は 5% Na OH, 水で洗滌後乾燥し, 減圧蒸溜すると XVII 2.5g を得る.

bp. 88°/2mm, n_D^{20} 1.4599. IR-spectrum は本文 Fig. 参照. この lactone は Denigès 試薬と 2 時間加熱すると褐色沈澱を与え, 徐々に臭素を吸収する.

b) From (±)-*cis*-3-*iso*butenyl-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid: 上記 a) と全く同一操作により, XIV 3.0g から XVII 2.5g を得る. 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.

(XVII) の加水分解: XVII を 0.35 N-ethanolic KOH で加水分解し, hydroxy-acid を結晶として得られなかつたが *p*-bromophenacyl ester に誘導し mp. 143° の結晶を得た. (Anal. Found; C, 57.61; H, 6.50; Calcd. for $C_{19}H_{25}O_4Br$; C, 57.43; H, 6.34.)

(XVII) のオゾン酸化: XVII 1.0g 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つた. 残渣からは γ -carboxy- δ,δ -dimethyl- δ -valerolactone, mp. 175° (0.7g) を得た. equiv. Found. 174.2. Calcd. for $C_7H_{11}O_2(CO_2H)$ 172.2. (Anal. Found, C, 55.97; H, 7.09; Calcd. for $C_8H_{12}O_4$; C, 55.80; H, 7.03). IR-spectrum は本文 Fig. 参照. a) 及び b) から得られた lactone を夫々別にオゾン酸化を行ない, 何れも acetone 及び同一 lactonic acid とを生ずることを確めた. この lactonic acid を 0.35 N-ethanolic KOH で加水分解を行い, hydroxy-acid は結晶として得なかつたが Denigès 試薬に対し

positive, Nessler 試薬に対し negative を示し、第3級 alcohol¹ の存在を確認した。

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教授、及び大野教授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, mp. 80—80.5°, is obtained by the Arndt-Eistert reaction of (±)-*trans*-chrysanthemoyl chloride with diazomethane and the structure of the resulting homo-acid is confirmed by ozonolysis to give acetone and (±)-*trans*-homocaronic acid. (±)-*cis*-Chrysanthemoyl chloride, when undergoing the same reaction sequence, gives (±)-*cis*-3-*isobutenyl*-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acid, bp. 104—5°/2 mm., which is demonstrated by ozonolysis to give acetone and *cis*-norpinic acid. Both (±)-*trans*-homochrysanthemic and (±)-*cis*-3-*isobutenyl*-2,2-dimethylcyclobutane-1-carboxylic acids are readily converted by boiling with dilute sulphuric acid into the same δ -lactone. This lactone is theoretically deduced to be δ , δ -

dimethyl- γ -*isobutenyl*- δ -valerolactone and is also confirmed by ozonolysis to give acetone and γ -carboxy- δ , δ -dimethyl- δ -valerolactone, mp. 175°.

文 献

- 1) W. A. Gersdorff and N. Milton, J. Was. Acad. Sci., **42**, 313 (1952).
- 2) M. Ohno, Lecture read before the 55th Semiannual Meeting of Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. (June 11, 1955).
- 3) Y. Inouye and M. Ohno, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **20**, 25 (1956).
- 4) P. G. Guha and K. Ganapathi, Ber., **69**, 1185 (1936).
- 5) M. Kerschbaum, Ber., **33**, 891 (1900).
- 6) C. D. Gutsche, Organic Reactions, Vol. VIII, 377 (1954).
- 7) M. Matsui and S. Kitamura, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **19**, 42 (1955).
- 8) L. Crombie, S. H. Harper and R. A. Thompson, J. Sci. Food Agr., **1951**, 421.
- 9) J. Owen and J. L. Simonsen, J. Chem. Soc., **1933**, 1225.
- 10) W. H. Perkin jun. and J. F. Thorpe, J. Chem. Soc., **1913**, 1760.

The Penetration and Metabolism of *pp'*-DDT in the DDT-Resistant Common Cabbage Worm and the DDT-Susceptible Cabbage Armyworm. Ken'ichi KOJIMA, Yuji NAGAI, Tadayoshi ISHIZUKA, and Akio SHIINO (Institute for Agricultural Chemicals, Toa Noyaku Co., LTD., Odawara, Kanagawa Pref.). Received Jan. 14, 1958. *Bōtyu-Kagaku* **23**, 12, 1958 (with English résumé, 22).

3. DDT の抵抗性から見たモンシロチョウとヨトウガの幼虫における DDT の浸透と代謝

小島建一・永江祐治・石塚忠克・椎野明雄 (東亜農業株式会社 農薬研究所) 33. 1. 14 受理

DDT 抵抗性を見地から、モンシロチョウとヨトウガ幼虫を材料にして *p,p'*-DDT の毒力、虫体内への侵入、代謝について比較検討した。モンシロチョウ幼虫は *p,p'*-DDT にたいして強い抵抗性をしめしたが、*p,p'*-DDT の虫体内への侵入率には差異が認められない。しかし体内における *p,p'*-DDT の解毒作用はヨトウガ幼虫にくらべて著しくつよい。さらに、各種の有機塩素、磷系殺虫剤の殺虫効力を調べたところ、モンシロチョウ幼虫は DDT, heptachlor, chlordan, aldrin, dieldrin, malathion および malaoxon に抵抗する傾向が認められる。

McEwen and Chapman²¹⁾ および Hervey and Swenson⁹⁾ は DDT-抵抗性モンシロチョウ幼虫が Wisconsin および New York 州に出現したことを報告しているが、我が国でも1953年頃から、DDT による本虫の防除が困難となり、従来使用していた薬量では以前ほど有効に駆除できなくなったことが報じられている^{12,24,27)}。しかし、これらの報文は主として

DDT の効力の差異を比較検討したもので、その要因については明瞭にされていない。

DDT-抵抗性モンシロチョウ幼虫の出現は、関東地方を中心として東北地方に多く、筆者らの知る範囲では西日本には抵抗性のモンシロチョウの幼虫が少いようである。

Sternburg *et al*²⁶⁾, Perry and Hoskins³⁰⁾, March