

Studies on Synthetic Pyrethroids. Part X Supplementary Discussion on the Retention of $\alpha\beta$ -*trans*-Configuration of $\alpha\delta$ -Dimethylsorbic Ester during the Addition of Diazoacetate. Yuzo INOUE and Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received September 6, 1956. *Botyu-Kagaku*, **22**, 105, 1956 (with English résumé, p. 106)

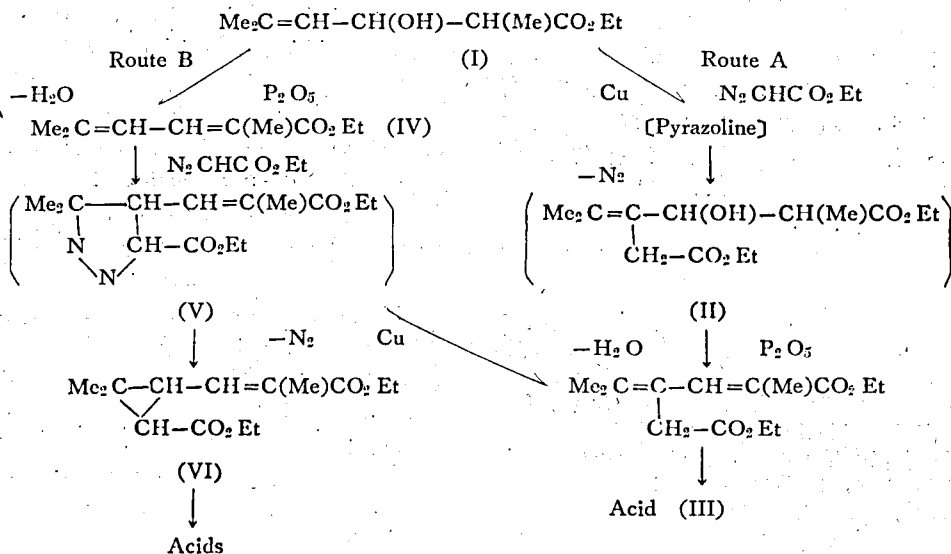
22. 合成ピレスロイドに関する研究 第 X 報¹⁾ 再び $\alpha\delta$ -Dimethylsorbic ester へ diazoacetate の附加反応中に於ける *trans*-configuration の保持について 井上雄三・大野稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 31: 9. 6 受理

$\alpha\delta$ -Dimethylsorbic ester についての立体化学的考察が正しいことが実験によつて証明されたことは、これと近似構造をもつ mp. 186° の酸に関しても、このような理論的考察を拡張適用する妥当性を与えるもので、既報の実験的諸事実を併せ考へて、この附加反応中に $\alpha\delta$ -dimethylsorbic ester の $\alpha\beta$ 二重結合の *trans*-configuration がそのまま保持されて、反応生成物である合成第二菊酸にうけつがれていることは一層確実となつた。

前報¹⁾において $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid (IV) の *trans*-configuration が実験的にも確定されたことは、IV の atomic model についての立体化学的考察にもとづく推論²⁾が正しいことを証明するばかりでなく、かゝる考へ方を IV と類似の反応条件のもとに得られた III についても理論的に拡張適用することの妥当性を与えるものである。第二菊酸の全合成について述べた第 V 報³⁾においては、diazoacetate 附加反応中に IV の *trans*-configuration がそのまま保持されていることは、実験上の諸事実と若干の推論とにもとづいて簡単に記述しておいたが、今回は第 IX 報⁴⁾の

実験的証明を援用して再びこの点について論ずることにする。

著者等の第二菊酸合成実験のうち径路 A においては、Reformatski ester (I) にまづ diazoacetate を反応させ然るのち脱水して III を得たのであるが、この反応過程では中間体として pyrazoline 化合物を経て、更にそれが N_2 を放出分解して II となり脱水によつて III を生成したものである*。II→III の脱水反応に対しても、全く同じ反応条件のもとに行はれた I→IV の反応における同様の立体化学的考察が適用されてよい。即ち I の C_{40} の H 原子の代りに H



* これらの過程が併行的に生起したとしてもよい。

より遙かに大きい (bulky) $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ 残基が置換した II が I→IV と同一の反応条件のもとに脱水される場合、生成する III の $\alpha\beta$ 二重結合に関して *cis*-form を考へればより遙かに大きい立体障害があるから、III の *trans*-configuration が推論される。このような立体化学的考察のうらづけをなす極めて有力な証拠は III の UV 吸収が λ_{max} 274 μ , ϵ 29,500 を示す事実である。*trans*-Configuration の確定された IV の UV 吸収が λ_{max} 273 μ , ϵ 22,300 であるから、III の分子構造にも IV と全く同じ conjugated diene carboxylic chromophore が含まれていなければならない*。従つて III の $\alpha\beta$ 二重結合の *trans*-configuration は決定的で、もはや疑の余地はない。

他方経路 B 即ち I をはじめに脱水して得た IV に diazoacetate を反応させる合成経路では、既報のごとく、比較的高温ではげいし反応条件** では経路 A におけるのと同一の III を主として生成し cyclopropane 酸即ち第二菊酸 VI の収率は甚だ劣る。これに反し比較的低温でおだやかな反応条件*** のもとでは、上と逆に VI が主生成物で III は僅かに副生するに過ぎない。これらの場合いずれの生成物も中間化合物として pyrazoline 化合物 V を経て一元的に生成するものであることは pyrazoline の分解機構とともに第 VI 報で述べたところである。比較的高温で激しい条件のもとでの附加反応で IV から III を生成したことは IV の *trans*-configuration がこの反応経過中も *sercomutation* を起さずそのまま保持されていることを示す。従つてこの反応条件のもとで III に副生した VI も III と同じく一元的に V から生成しているのであるから、その $\alpha\beta$ 二重結合の立体構造は III と同じく *trans*-configuration をもつ、即ち IV の configuration がそのまま VI に受けつがれていると考へて差支えない。更に又、上の反応条件より一層おだやかな条件**** のもとでこれまた一元的に V を経て生成される第二菊酸 (VI) の側鎖も当然 *trans* であるべきであつて、しかもこの場合にも *trans*-configuration をもつ III が僅かながら副生している事

実は、附加反応中の *trans*-configuration の保持ということをも更に一層確実にするものである。

以上のことから、 $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid (IV) の $\alpha\beta$ 二重結合の *trans*-configuration は diazoacetate 附加反応中もそのまま保持されて合成第二菊酸 (mp. 208°, 及び mp. 209°) の側鎖にそのままうけつがれていることが確証されたことになる。従つてこれら副合成第二菊酸のうち mp. 208° 酸を光学分割して得られた天然第二菊酸 (mp. 163—4°) の側鎖二重結合は *trans*-configuration をもつことが明確になつた訳である。

本報告の基礎をなす実験は既報^{1,2,3} のものによつた。

本研究は武居教授の指導のもとに行つたもので、こゝに深甚の謝意を表す。猶研究費の一部は文部省助成研究費に仰いだ。

文 献

- 1) Y. Inouye et al. ; *Botyu-Kagaku*, **21**, 86 (1956)
- 2) Y. Inouye et al. ; *ibid.*, **20**, 102 (1955)
- 3) Y. Inouye and M. Ohno; *ibid.* **20**, 136(1955)

Résumé

Experimental evidence for the *trans*-configuration of $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid, previously deduced on a theoretical basis, affords the reasonable support for the extension of the same stereochemical consideration to the closely structured diacid (III) which was obtained through an analogous reaction sequence. Stereochemical consideration on the atomic model of III together with the ultra-violet light absorption virtually proves the $\alpha\beta$ -*trans*-configuration of III. Furthermore, the formation of III from IV through pyrazoline intermediate (V) by the addition of diazoacetate under a rather drastic reaction condition, accompanying VI even in a very poor yield, unambiguously shows the retention of the *trans*-configuration of IV during the addition. In the same addition under a milder condition, VI was, in turn, a main product, accompanied by III as a by-product; and this fact also certifies the retention of the *trans*-configuration throughout these addition reactions.

* *cis*-form では λ_{max} の hypsochromic shift と ϵ の著しい hypochromic effect が当然期待されるべきである。

** diazoacetate の量比大、稀釈せず、Cu 粉存在、瞬間反応温度は約 150° に達す。

*** ligroin 稀釈、Cu 粉存在、diazoacetate 量比小、反応温度 125°; 或は稀釈せず、diazoacetate 極小量、80° 数時間加温、後 Cu 粉でゆるやかに分解。

**** 従つて熱力学的に二重結合の *trans*→*cis* *stereomutation* の起る可能性がよりすくない。