

- 20) 長沢純夫：殺虫剤の生物試験に関する研究
京都 (1954).
- 21) Nagasawa, S.: Bull. Inst. Chem. Research,
Kyoto Univ. **34**, 101 (1956).
- 22) Roubaud, E.: Ann. Inst. Pasteur **36**, 765
(1922).
- 23) 酒井清六・飛鳥嘉道：防虫科学 **22**, 113 (1957).

Résumé

This paper deals with the simple techniques, regarding a single-pair culture of the common house fly, *Musca domestica vicina* Macq. Such way of culture is known to be necessary for the study of ecology and also of the resistance to insecticides. Besides, some experiences obtained during the culture by this way, are described and discussed.

Breeding of pairs: Pupae were taken from mass-cultures. On the day of emergence the flies were sexed and each pair of flies was brought into the metal gauze cage of 15×15×20 cm (Fig. 1. B). The feeding was made by means of cotton ball, soaked with a mixture of skim milk and honey (11g of skim milk and 5g of honey, diluted with 180cc of water). Additionally 2 per cent sucrose solution was fed. The former was

changed every day, while the latter every 3 or 4 days. The cages were kept at 40-50 per cent R. H. under optimum temperature, and the 10-watt fluorescent lamp was applied for providing the light as stimulus for copulation and egg-laying.

Egg-laying: The eggs will be laid on the cotton, soaked with milk, but they are laid more easily on the culture medium of larvae kept in the petri dish (diameter of 5cm and with high collar). The composition of this medium is as follows:

Wheat bran	25 g
Powder of fish scrap	10 g
Dried beer yeast	1 g
Tap water	40 cc

Culture of larvae: These eggs were then replaced on the same medium in the jar of 100 ml, (Fig. 1 C), and the culture of larvae was incubated at 27°C.

Results of preliminary observations indicate recovery of 76.4±3.1 pupae and 62.0±7.2 flies per jar from 100 eggs. 98.03±26.40 eggs were counted per one egg-batch. The longevity of adult life of females were 32.8 days at 25°C.

A tabular review on the history of studies based on the single-pair culture of the common house fly are shown in Table 1.

The Oxidative Degradation of (±)-Allethrolone-methylether. * Yoshio KATSUDA, Tadayoshi CHIKAMOTO (Research Laboratory of Dainippon Jotyugiku Co. Ltd.) and Yuzo INOUE (Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Sept. 24, 1958. *Botyukagaku*, **23**, 181, 1958 (with English résumé, p. 183)

33. (±)-Allethrolone-methylether の酸化分解 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. 9. 24 受理

Allethrolone-semicarbazone から得られた allethrolone-methylether (II) bp 72~3°/2 mm をオゾン酸化して得た酸性物質を KOB₂ で酸化すると, (III) 及び (IV) を経て bromoform と (±)-α-methoxy-succinic acid (V) mp 104~5° とが生ずる。又 allethrolone-methylether (II) を KMnO₄ で酸化して得た (VI) を KOB₂ で酸化すると同様に bromoform と (±)-α-methoxysuccinic acid (V) とを与えた。

天然 pyrethrolone 及び cinerolone の絶対配置の解明に関連して著者等は allethrolone について次の予備実験を行った。Allethrolone は cyclopentenolone

構造を有するので, これを適当に酸化分解すると, 最終的には malic acid に導かれることが予想されるが, 光学活性の pyrethrolone 及び cinerolone からは同

* This is a Japanese version of the article written in English and submitted to Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, vol. 23 which is now in press.

様な酸化によって光学活性の malic acid が得られるであろう。ところが光学活性の malic acid の $[\alpha]_D$ 値は極めて低く、高濃度に於て観測してもその絶対値は僅かに 1~4 の範囲を出ないことが報告されているので、実験的困難が予想される。これに反し、光学活性の α -methoxysuccinic acid は $[\alpha]_D$ 値が malic acid より遙かに高くなるので、実験的に十分信頼出来る数値の観測が可能となる、即ち光学活性の pyrethrolone-及び cinerolone-methylether から酸化分解によって活性の α -methoxysuccinic acid が導かれ得るかどうかについて予備知識を得る目的で、allethrolone-methylether の酸化によって (±)- α -methoxysuccinic acid を導く条件を検討したのである。

(±)-Allethrolone-methylether(II)は Staudinger 及び Ruzicka¹⁾ の pyrethrolone-methylether の合成法を応用して作った。即ち (±)-allethrolone-semicarbazone を少量の硫酸の存在の下に methanol 中で加熱すると、allethrolone-methylether bp 72~3°/2mm が好収量で得られた。この場合 semicarbazone の代りに allethrolone そのものを同様に処理すると、methylether の収量は非常に悪い。

Cyclopentenolone 類及び関連化合物類の酸化に関する研究は極めて少く Staudinger 及び Ruzicka²⁾ は pyrethrolone acetate のオゾン酸化から malic acid 及び acetoxy acid を得、tetrahydro-pyrethrolone の KMnO_4 酸化から capric acid を得、又 tetrahydro-pyrethron の KMnO_4 酸化から capric acid, laevulic acid 及び succinic acid を得た事を報告している。

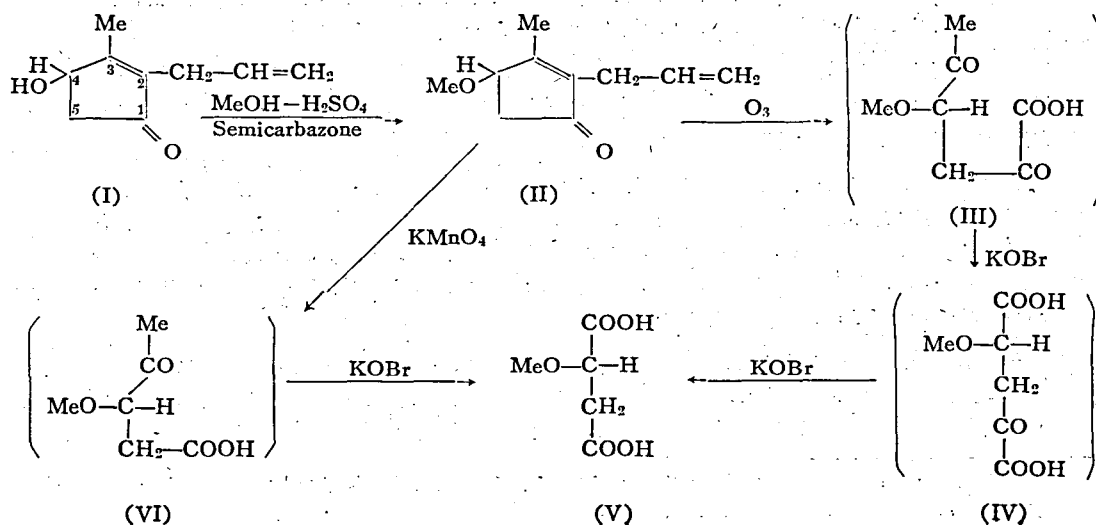
著者等は allethrolone-methylether の階段的酸化を試みた。即ち allethrolone-methylether をオゾン

酸化すると、中性物と共に種々の酸性物質が得られる。揮発性の formic acid 及び ether 不溶の蓚酸などを除去すると酸性部に主として keto-acid (III) が得られる。この物質は純粋に単離しなかったがカルボニル試薬に対して陽性を示し、且約 6 mol の KOBBr を消費して酸化され、bromoform と dicarboxylic acid mp 104~5° を与へた。この結晶酸は元素分析、methoxy定量値及び滴定による当量から α -methoxysuccinic acid である事を確認し、又標本試料とすべての点で完全に一致した。Bromoform の形成と KOBBr 消費の mol 数から、この酸化は中間的に α -methoxy- α' -ketoglutaric acid (IV) を経て進むものと考へられる。

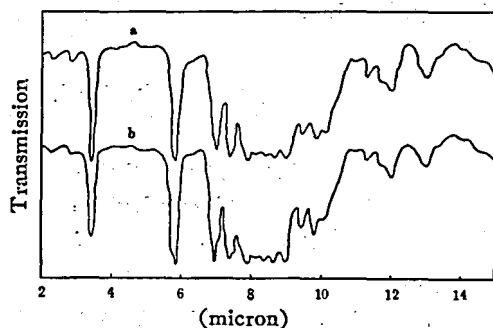
又オゾン酸化の代りに allethrolone-methylether を先づ KMnO_4 で酸化し、揮発性酸及び ether 不溶の蓚酸などを除くと keto-acid (VI) が得られる。この物質は純粋には単離しなかったが、2,4-dinitrophenyl hydrazone mp 105° を与え、且 3 mol の KOBBr を消費して酸化され、bromoform と α -methoxysuccinic acid (V) を生ずる事から (VI) の構造を有することは確実である。

Allethrolone の cyclopentenolone 構造は十分確認されているから、従って allethrolone-methylether の場合も以上の酸化によって得られた α -methoxysuccinic acid の炭素骨格は出発物質の環状炭素配列で $\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(4)}-\text{C}_{(5)}-\text{C}_{(1)}$ chain に相当する事になる。

Allethrolone-methylether から α -methoxysuccinic acid が得られた事は、(+)-pyrethrolone-及び (+)-cinerolone-methylether の同様な酸化から光学活性の α -methoxysuccinic acid が得られるであろうことを示唆し、且それによって天然の右旋性



pyrethrolone 及び cinerolone と glyceraldehyde との立体化学的関連を達成することを可能ならしめるであろう。



Infra-red spectra of a) (±)-α-methoxysuccinic acid dimethylester, b) synthetic specimen

実 験

融点及び沸点は補正しなかった。IR は Parkin-Elmer double beam spectrophotometer (Model 21) で行なった。微量元素分析は京都大学三井研究室及び神戸女子薬科大学微量分析教室を煩した。記して感謝の意を表す。

Allethrolone-methylether (II): Allethrolone-semicarbazone (25g, mp 211~3°, LaForge et al.¹⁹) は mp 213~4° と記録) を濃硫酸 15g と共に methanol 250ml 中で 2 時間半還流加熱した後、水 500 ml 中に注ぎ、pet.-ether で抽出する。Pet.-ether 層を水洗、乾燥後減圧下に蒸溜し、allethrolone-methylether (10g) を得る。bp 72~3°/2mm, n_D^{20} 1.4880, semicarbazone mp 174~5° (Anal. Found; C, 66.59; H, 8.99; N, 15.62; Calcd. for $C_{10}H_{16}ON_2$; C, 66.63; H, 8.95; N, 15.54)

Allethrolone を同様に硫酸と共にmethanol と加熱した場合 allethrolone-methylether の収量は極めて悪い (4%以下)

(II) のオゾン及び KOBBr 酸化: II 5g を chloroform 30ml にとかし、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、5% NaOH を加え分解する、中性物を ether 抽出により除き酸性物質 (3g) を得る。この酸は各種カルボニル試薬に対して陽性反応を示す。酸 (3g) を 20% KOBBr (150ml) 中に 10° で攪拌下に滴下し、更に 70° で 1 時間半攪拌を続ける。Sodium bisulfite を加えて過剰の hypobromite を分解した後 ether 抽出に依

り生じた bromoform を除去する。水層に稀硫酸を加えて酸性とし 24 時間 ether で連続抽出を行う。Ether を溜去すれば α-methoxysuccinic acid (1.0g) を得る。mp 101~4°, ethyl acetate-chloroform から再結晶を行ひ、mp 104~5° を得る。Purdie⁹ の方法により合成した標本試料と混融し、融点降下を示さない。(Anal. Found; C, 40.77; H, 5.58; CH_3O , 20.1; Calcd. for $C_5H_8O_5$; C, 40.54; H, 5.44; CH_3O , 20.9) equivalent weight by titration Found 73.88, Calcd. for $C_5H_8O(COOH)_2$, 74.05. dimethylester bp 67~9°/5 mm, n_D^{20} 1.4291. IR-spectrum は本文 Fig. 参照。

(II) の $KMnO_4$ 及び KOBBr 酸化: Allethrolone-methylether (5g) を水 (200ml) に懸垂させ、氷水中に冷却する。これに 3% $KMnO_4$ (700ml) を攪拌下に、 $KMnO_4$ が褪色しなくなる迄、4 時間かかって徐々に滴下する。硫酸で酸性にした後 ether 抽出を行ひ、ether を減圧下に溜去すれば keto-acid (VI) 2.3g を得る。2,4-dinitrophenylhydrazone mp 105° (Anal. Found. C, 44.29; H, 4.47; N, 17.13; Calcd. for $C_{12}H_{14}O_7N_4$; C, 44.17; H, 4.33; N, 17.17) 上記と同様操作により keto-acid (2.3g) を KOBBr (10% 70ml) で酸化し bromoform と α-methoxysuccinic acid (V) 1.0g を得る。mp 104~5°。(混融)。

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。

文 献

- 1) H. Staudinger and L. Ruzicka, *Helv.*, **7**, 212 (1924)
- 2) H. Staudinger and L. Ruzicka, *Helv.*, **7**, 21 (1924)
- 3) Milton S. Schechter, Nathan Green and F. B. LaForge, *J. A. C. S.*, **71**, 3172 (1949)
- 4) Purdie and W. Marshall, *J. C. S.*, **67**, 946

Résumé

(±)-Allethrolone-methylether (II), when oxidized by ozone and then by potassium hypobromite, affords (±)-α-methoxysuccinic acid (V) through the intermediate keto-acids (III) and (IV).