

the compounds having keton radical are superior but as for other matters it cannot to be generalized and as to the result of adding camphor, the solubility increased remarkably as expected. Farther as in the case of DDT-camphor, BHC-camphor-DDT liquifies easily at 42° when its composition is as follows and we prepared an excellent insecticide by adding to it alkyl naphthalene organic solvent as in case of DDT. This alkyl naphthalene is prepared easily by dehydrogenating with S and Se the part of high bp. of camphor oil.

Camphor	40	45	40	45
D D T	50	45	45	40
B H C	10	10	15	15

There are two ways of supplementing the effect of DDT which is late to be effective.

1. The method of using natural organic compounds such as pyrethrum and rotenone.
2. The method of adding new synthetic insecticides such as BHC, camphene chloride, 2, 6, 7-trichlorocamphane.

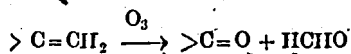
Along these thesis we treated in various ways the application of the above mentioned (BHC-camphor-DDT) three components system.

Studies on the active Principles of "Leucothoe Grayana" ■ Minoru NAKAZIMA and Zyunk-iti IWASA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received July 31, 1949. *Botyu-Kagaku* 13: - 1949 (With English resume p. 13)

2. はなひりのきの有効成分の研究 ■ Grayanotoxin II の二重結合について. 中島稔, 岩佐順吉 (京都大学農薬化学研究室) 24.7.31受付

はなひりのきの有効成分として Grayanotoxin-I, -II, 及び-III の3物質が存在し夫々 $C_{20}H_{30}O_2 \cdot (OH)_3 \cdot (OCOCH_3)_3$, $C_{20}H_{28}O \cdot (OH)_4$ 及び $C_{20}H_{30}O_2 \cdot (OH)_4$ なる分子式を有する事は前報に於て報告した。そして G-I の脱アセチルされたものが G-III であり G-II はこれと類似した構造を有しているものと思われる。

前報で報告した如く G-II は G-I と異つて容易に臭素を吸収し $Pd-BaSO_4$ を触媒として接触水添すると丁度 1mol の水素を吸収して dihydro-化合物を興える事から G-II は少くも一個の二重結合を有している。そこで先ずこの二重結合の性質を明確にするため tetraacetyl-G-II を ozone で酸化すると formaldehyde と $C_{19}H_{26}O_2 \cdot (OCOCH_3)_4$ なる ketone とを得た。従つてこの二重結合は $>C=CH_2$ なる性質を有しているものと思われる。



- 1) 宮島武居: はなひりのきの有効成分の研究 (I): 農化10, 1093, 1934 (II): 全誌12, 497, 1936

本研究は宮島博士の特別の御配慮により試料その他一切を譲り受けて再び研究を開始したものである。宮島博士に深甚の謝意を表する。

尚 G-III を ozone で酸化すると formaldehyde は得られるが相当する ketone は結晶でなく樹脂状物でありこれは上記の ketone を加水分解しても得られる。

次に G-II を $Pd-BaSO_4$ で接触水添すると Dihydro-G-II (mp. 259-260°) が得られる。これをアセチル化すると Tetraacetyl-dihydro-G-II になりこれは tetraacetyl-G-II を全様に接触水添して得られる Dihydro-tetraacetyl-G-II と同一物である事はすでに報告した。処が触媒に Adams の酸化白金を用いこの二重結合を種々な条件下で水添すると条件により上記の α -dihydro-G-II (mp. 259-260°) 以外にこれと立体異性体と考えられる β -dihydro-G-II (mp. 217°) を得た。即ち触媒に $Pd-BaSO_4$ を用いた場合は前述した如く全て α 体を得たが酸化白金を用いた場合は大別して(1)溶媒の性質(2)酸化白金の活性度及び G-II との量的割合(3)温度の3つの因子により α -体と β -体の生成割合が変わる。溶媒の性質についてはアルカリ性の場合は全然水素を吸収せず氷醋酸や塩酸々性溶媒中では α -体のみを生じ中性のアルコール溶液中では酸化白金の活性度の強いもの程 β -体を生じ易く且触媒量の多い程 β -体の生成量が大きくなる。又 β -体の生成率は高温になるに従つて増大する。

第 1 表

Catalyst	PtO ₂ /G-Ⅱ	DihydroG-Ⅱ	
		α-isomer	β-isomer
A	1 : 10	5%	95%
"	1 : 15	40	60
B	1 : 5	15	85
"	1 : 10	28	72
"	1 : 15	39	61
"	1 : 20	56	44
"	1 : 25	70	30
"	1 : 30	78	22
C	1 : 5	23	77
"	1 : 10	65	35

次にこの β-dihydro-G-Ⅱ をアセチル化すると容易に β-tetraacetyl-dihydro-G-Ⅱ を得るが逆に tetraacetyl-G-Ⅱ を酸化白金を用いて水添しても β-体のみを生ずる事は少々困難であり G-Ⅱ ならば β-体のみを生ずる条件の下で水添しても α 体と β 体の混合物を得る。

以上の点から考えるとこの二重結合と OH 基の位置は互に近接して居り予め OH 基をアセチル化しておくとその立体妨害 (steric hindrance) のために β-体は出来難くなるものと思われる。

従つて methylene 基は核に結合したものであつて α-体はその methyl 基が OH 基に対して trans 型であり β-体は cis 型と推定される。

實 験

Tetraacetyl-G-Ⅱ の Ozone 酸化 : tetraacetyl-G-Ⅱ

1g を精製醋酸エステル 50cc に溶解後氷冷して ozone を 7 時間通ずる。これに Pd-BaSO₄ 0.5g を加え 0° で還元分解を行う。(H₂消費量 89cc)。触媒を濾別後軽い減圧で溶剤を追う。此の際受器は氷と食塩で冷却する。この溜出液に 2,4-dinitro-phenylhydrazine 0.45g の硫酸酒精液を加え一夜放置後 30 分間加熱し溶媒を追うと油状物を残し冷却すると固化する。これを石油エーテルから数回再結すると黄色針状品を得る。mp. 160-161°。収量 30mg。これを formaldehyde-2,4-dinitro-phenylhydrazine (mp. 163-4°) と混融するも融点降下を認めない。

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2.460	3.645	0.630	40.41	2.87
		C ₁₉ H ₁₆ O ₄ N ₄	40.00	2.89

溶媒を追い出した残留物は水とこねると粉末状となりこれをエーテルで再結すると針状品となる。mp. 196-197° 収量 0.79g

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2.510	5.725	1.647	62.20	7.34
		C ₁₉ H ₁₆ O ₄ (OCOCH ₃) ₄	62.06	7.23

β-Dihydro-G-Ⅱ : G-Ⅱ 1g を酒精 20cc に溶解しこれに PtO₂ 0.1g を加えて接触水添を行う。80 分を要して理論量 68cc (1mol) の水素を吸収した。触媒を濾別後減圧で酒精を回収し残留物を醋酸エステルから再結する。mp. 205-216°。収量 0.9g。他に mp. 245-250° の α 体を少量得る。前者の mp. 205-216° の物質は更に再結を繰返せば mp. 217° となる。これを α-Dihydro-G-Ⅱ (mp. 259-260°) と混融すると mp. 206-223° を示す。尚触媒は A (2) を使用した。

G-Ⅱ の酒精溶媒中の接触水添 (常温) :

(2) PtO₂ の活性度の強いものの順に A, B, C, とする。

G-Ⅱ の iso-butylalcohol 中の接触水添 :

第 2 表

Catalyst	Temp	PtO ₂ /G-Ⅱ	DihydroG-II	
			α-isomer	β-isomer
C	0°	1 : 5	40%	60%
"	50	1 : 5	25	75

G-II の酸性溶媒中の接触水添 :

第 3 表

Catalyst	Solvent	Temp	PtO ₂ /G-Ⅱ	DihydroG-II	
				α-isomer	β-isomer
B	ethanol (30cc) + HCl (1cc)	20°	1 : 10	100%	0%
"	glacial acetic acid	"	1 : 10	100	0
"	"	60	1 : 10	100	0

β-Tetraacetyl-dihydro-G-II : β-dihydro-G-II 2g を Pyridine 10g に溶解し無水醋酸 7g を加え沸騰湯浴中で 24 時間加熱する。液は次第に黄色となる。これを約 10cc の氷水中に注入してこねると結晶化する。この粗結晶を 50% 木精で再結すると柱状品を得る。mp. 206-208° 収量 1.8g

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2.130	5.011	1.528	64.15	8.03
		C ₂₀ H ₃₀ O (OCOCH ₃) ₄	64.36	8.04

β-Tetraacetyl-dihydro-G-II の加水分解 : β-tetraacetyl-dihydro-G-II 0.8g を酒精 20cc に溶解し KOH 1g と数 cc の水を加え 3 時間逆流加熱する。

これに水 10cc を加えた後酒精を回収する。残液を冷却すると直ちに結晶が析出するのでこれを稀酒精から再結すると柱状品となる。mp. 214-217° 収量 0.53g

物質 (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2.120	5.260	1.865	67.66	9.84
		C ₂₀ H ₂₄ O ₅	67.79	9.60

Tetraacetyl-G-II の接觸水添 : Tetraacetyl-G-II 1g

を酒精 40cc に溶解しこれに $\text{PtO}_2(\text{A})$ 0.2g を加えて接觸水添を行う。水素吸収は極めて困難で 4.5 時間で理論圧 45cc (1mol) を吸収する。常法により処理後稀木精で再結すると m.p. 180-188°, 160-170° (一部 180°) 及び mp. 195° (一部 165°) のものを得た。

$\text{PtO}_2(\text{C})$ を使用すると第 4 表の如く α -体のみを得た。

第 4 表

Catalyst	Solvent	$\text{PtO}_2/\text{Acetat}$	Dihydro-comp.	
			α -isomer	β -isomer
O	ethanol	1 : 2	100%	0%
"	"	1 : 5	100	0
"	"	1 : 10	100	0
"	glacial acetic acid	1 : 10	100	0

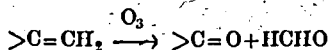
本研究は武居教授御指導の下に行つたものであり深甚の謝意を表する。

Résumé

We reported on the previous paper that the three substances were isolated as the active principles of "Leucothoe Grayana" and called Grayanotoxin-I, -II and -III. The chemical formula of G-I was $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2(\text{OH})_3(\text{OCOCH}_3)_3$, G-II $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2(\text{OH})_4$, and G-III $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2(\text{OH})_4$. G-III was the same substance as the desacetyl-G-I and also the chemical constitution of G-II was seemed to be very resemble to G-III.

At least, one double bond presented in G-II, because G-II absorbed immediately bromine and was easily hydrogenated to dihydro-G-II by Pd-BaSO_4 and H_2 .

Therefore, the oxydation of tetra-acetyl-G-II was tried by ozone in order to make clear the properties of the double bond. By this oxydation formaldehyde and ketone ($\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_4$) were obtained at the same time and so, the double bond of G-II should be $>\text{C}=\text{CH}_2$.



It was very interesting that when G-II was reduced with H_2 by $\text{PtO}_2(\text{Adams})$, besides of α -dihydro-G-II (mp, 259-260°), β -dihydro-G-II (mp, 217°) was obtained, which was assumed to be the steric isomer of α -isomer. The ratio of α - and β -isomer was changed by the following condition of reduction,

- 1) the properties of solvent,
- 2) the activity of PtO_2 and ratio of PtO_2 and G-II,
- 3) the reaction temperature.

In alkaline medium, G-II was not reduced and in acidic medium, only α -isomer was produced. In the alcoholic solution, the activity and the amount of PtO_2 was the greater and the reaction temperature was the higher, the more β -isomer was produced.

β -Tetra-acetyl-dihydro-G-II was easily obtained by the acetylation of β -dihydro-G-II but when tetra-acetyl-G-II was reduced by PtO_2 , in contrary, it was very difficult to obtained only β -isomer. Even if tetra-acetyl-G-II was reduced by the condition of reduction, under which only β -dihydro-G-II was produced, the mixture of α -isomer and β -isomer was obtained.

It was seemed by these experimental facts that this double bond situated near the OH-group and when the OH-group was acetylated before the reduction, it was difficult to produce β -isomer for the steric hindrance and, therefore, the methylene group was directly bounded to the nucleus and the position of methyl and OH-group was trans in α -isomer and was cis in β -isomer.