

China. Probably this is saprophagus in nature and sometimes may infest the living plant tissue.

4. *Trypeta trifasciata* Shiraki, (Trypetidae)

Shiraki¹⁸⁾ noted that the larva of this species mines the flower head of *Arctium lappae*, but the note might have been concerned with some other species. This species is closely related to European *T. artemisiae* Fab., both in morphology and biology, the larva mines the leaves of *Chrysanthemum* or *Artemisia* and sometimes a considerable damage of the cultivated *Chrysanthemum* has been observed. The larva is illustrated in Fig. 2.

5. *Melanagromyza websteri* (Malloch),
(Agromyzidae)

This species was discovered in America from

the galls on twigs of *Wistaria* which was imported from Japan. Although to date no exact distributional record of this species has been reported from Japan, the original habitat, this species is very common on wild and cultivated *Wistaria* in Honshu and Shikoku. The species is closely related to European *M. sarothamni* Hendel, a gall maker on twigs of *Sarothamnus scoparius* L. This species has one brood a year, the adult emerges from the gall in April and deposits her eggs under the leaf bud, the larva mines in the tissue and the gall grows gradually, in December the larva pupates and hibernates in the pupal stage in the gall. The larva is illustrated in Fig. 3.

Another Evidence for the *trans*-Configuration of $\alpha\delta$ -Dimethylsorbic Acid. Yuzo INOUE, Toshio SUGITA and Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki) Received Feb. 7, 1957. *Botyu-Kagaku*, 22, 227-229 1957, (with English résumé, 229).

40. $\alpha\delta$ -Dimethylsorbic Acid の *trans*-Configuration に対する化学的証明* 井上雄三・杉田利夫・大野稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 32. 2. 7 受理

心から春川忠吉博士の古稀を御祝い申上げる。

Methyl $\alpha\delta$ -dimethylsorbate (II) に過安息香酸, 稀硫酸, 四醋酸鉛, 過醋酸を順次に作用させると, II の $\gamma\delta$ 二重結合に選択的に酸化が起り, それぞれの階程で methyl $\gamma\delta$ -epoxy- $\alpha\delta$ -dimethyl- 4α -hexenoate (III), methyl $\gamma\delta$ -dihydroxy- $\alpha\delta$ -dimethyl- 4α -hexenoate (IV), β -monomethyl mesaconaldehyde (V) を経て β -monomethyl mesaconate (VI) がえられ, さらに VI の冷鹼化によつて既知の mesaconic acid (VII) がえられた。この反応過程には二重結合の inversion を起すおそれのある試薬および反応条件は全く含まれていないし, mesaconic acid の *trans*-構造はすでに確定されているから, この過程によつて I および II の *trans*-構造が有機化学的に証明される。

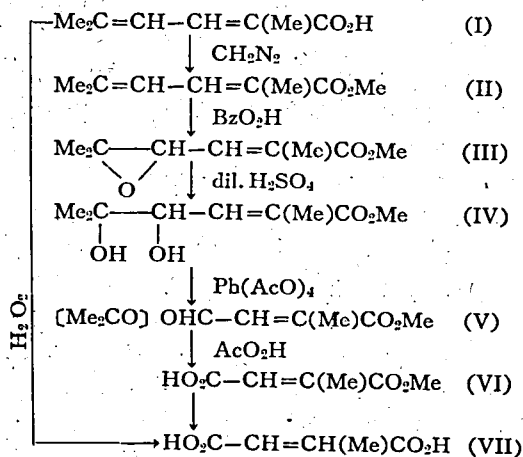
著者らが初めて成功した第二菊酸全合成の階程において中間化合物として用いた methyl $\alpha\delta$ -dimethylsorbate (II) の $\alpha\beta$ 二重結合が *trans*-構造をもつことは, すでに前報¹⁾において物理化学的にこれを証明したところであるが, その後さらに有機化学的にも確実な証明がえられたのでここに報告する。

$\alpha\delta$ -Dimethylsorbic acid (I) を Pd-BaSO₄ の存在のもとに部分還元すると $\gamma\delta$ 二重結合が選択的に水添されること, および II に ethyl diazoacetate を作

用させると $\gamma\delta$ 附加が選択的に起る²⁾ことは, I もしくは II にある種の酸化剤を適当な条件のもとで作用させると $\gamma\delta$ 結合が選択的に酸化される可能性を示唆する。このろみに I を稀醋酸のなかで H₂O₂ をもちいて酸化してみると少量の mesaconic acid (VII) がえられたので, peroxidation が I の $\gamma\delta$ 二重結合に選択的に起つたことがわかる。しかしその間の反応経過は詳かにすることができないから, 中間に二重結合 ($\alpha\beta$) の stereomutation が起つていないとは言えない。したがつて VII の生成だけで I の *trans*-構造を速断することはできない。そこで各階程で stereomutation の起らないことを確かめつゝ, $\gamma\delta$ 二重結合の選択的酸化を階段的にすゝめようとしたのである。

* This is a Japanese version of Studies on Synthetic Pyrethroids. Part XI, written in English and submitted to Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, vol. 21, now in press.

Heinänen²⁾ は普通の methyl sorbate を過安息香酸で酸化すると $\gamma\delta$ -epoxydation が起ることを報告している。著者らは II に過安息香酸を低温で作用させると、予期したように II の $\gamma\delta$ 二重結合に選択的 epoxydation が起つて $\gamma\delta$ -epoxy- $\alpha\delta$ -dimethyl- 4α -hexenoate (III) が生成することを知った。III の $\gamma\delta$ -epoxy 構造は以下にのべる反応階程と生成化合物とから明らかである。III に稀硫酸の極少量を加へると容易にオキサイド環が開裂して $\gamma\delta$ -dihydroxy- $\alpha\delta$ -dimethyl- 4α -hexenoate (IV) を定量的に生成する。glycolic C-C 結合の特異的酸化には一般に過沃素酸がもちいられるが、過沃素酸の反応中に遊離してくる沃素が二重結合の stereomutation を起す例が中島⁵⁾ によって指摘されているので、著者らは中島の助言にしたがつて過沃素酸をさけ、その代りにこれと同じく glycolic C-C 結合に対する特異的酸化作用をもつ四醋酸鉛をもちいて IV の $\gamma\delta$ -glycolic C-C 結合の酸化を行つて、 β -monomethyl mesaconaldehyde (V) を得た。この際、他の酸化生成物である acetone は捕捉しなかつたが、V の生成は IV の $\gamma\delta$ C-C 結合の切断を証するに充分である。V は 2,4-dinitrophenylhydrazone mp 204~4.5° として確認した。V の aldehyde 基を過醋酸で酸化すると好収率で β -monomethyl mesaconate (VI) mp. 82~3° がえられた。VI からはその amide mp. 115.5~116.5° が誘導され、これらはともに既知物質で文献記載¹⁾ と完全に一致した。さらに VI は冷縮化によつて mesaconic acid (VII) を与え、その融点 202~3° は標本試料⁶⁾ との混融によつて降下しない。したがつてこの反応過程で最終的に既知物質である VI および VII が生成したことは III の $\gamma\delta$ -epoxy 構造、IV の $\gamma\delta$ -dihydroxy 構造を証明するものである。



Mesaconic acid の *trans*-構造は既に古くから確

定されているところであり、また上に述べた反応過程には二重結合の stereomutation を起すおそれのあるような試薬や反応条件は全くもちいていないから、II の $\alpha\beta$ 二重結合の立体構造は全階程を通じて変化することなくそのまま保持されて最終生成物たる mesaconic acid (VII) にうけつがれていることは疑いない。したがつて II および I の二重結合が *trans*-構造をもつことが有機化学的に証明される。この結論はさきに報告した物理化学的方法による結果と完全に一致する。この選択的酸化の反応過程は一般に alkyl 置換 sorbic acid 類の立体構造決定のうに広く応用できよう。

実 験

Mp および bp は補正しなかつた。微量分析は三井研究室を煩わした。

$\alpha\delta$ -Dimethylsorbic acid の peroxydation.

$\alpha\delta$ -Dimethylsorbic acid³⁾ (mp. 134~5°, 0.5g) を 10ml の dil. acetic acid にとかし、30% H_2O_2 5ml を加える。この混合物を湯浴上で H_2O_2 を時々追加しながら約10時間加温する。減圧下に溶媒を除き、冷 ether で抽出する。この ether 不溶の残渣に1滴の dil. H_2SO_4 と 2ml の水を加え湯浴上でしばらく加温する。溶液を濃縮して析出した結晶を水から再結し mesaconic acid mp 202~3° をえた (19mg)。標本試料⁶⁾ と混融し融点降下を示さなかつた。さらに濃液を濃縮すれば不純な酸 (約 25mg) がえられる。

Methyl $\gamma\delta$ -epoxy- $\alpha\delta$ -dimethyl- 4α -hexenoate (III) Methyl $\alpha\delta$ -dimethylsorbate³⁾ 4g (0.027 mole) を 5ml の乾燥 chloroform にとかし 3.5% perbenzoic acid の chloroform 溶液 147ml (0.038 mole) を加え、0° で放置する。時々反応液の一部をとり出し沃度滴定法により残存活性酸素量を測定する。5日間放置後 0.03 atom の酸素 (理論の 105%) が消費された。そこで過剰の perbenzoic acid を Na_2SO_3 を加えて分解し、 Na_2CO_3 水溶液で洗い去り、chloroform 溶液を無水 Na_2SO_4 で乾燥する。溶媒を除去したのち、減圧蒸溜すれば $\gamma\delta$ -epoxy- $\alpha\delta$ -dimethyl- 4α -hexenoate bp 91~2°/6mm, n_D^{20} 1.4672 が得られる。収量 3.7g (84%)

Methyl- $\alpha\delta$ -dihydroxy- $\gamma\delta$ -dimethyl- 4α -hexenoate (IV)

Epoxy-ester (III) 1.5g に 5% H_2SO_4 0.5ml を加え室温に放置すると数時間ののち反応物は均一となる。これを約 100ml の ether に稀釈し無水 Na_2SO_4 で完全に乾燥する。Ether を除くと定量的に methyl $\gamma\delta$ -dihydroxy- $\alpha\delta$ -dimethyl- 4α -hexenoate の板状結晶を得る。mp 50~51° (methanol および benzene

から再結) (Anal. Found C, 57.40, H, 8.46. Calcd. for $C_9H_{16}O_4$, C, 57.43, H, 8.57)

β -Monomethyl mesaconaldehydate (V)

Dihydroxy-ester (IV, 1.48 g, 0.0079 mole) を 100ml の absolute benzene にとかし, これによく攪拌しながら新しく合成した四酢酸鉛 3.9 g を数回に分けて加える。混合物はよく攪拌し 50° で 2 時間, 60° で 2 時間反応させる。過剰の四酢酸鉛を水で分解し, 生成する PbO_2 を濾別する。濾液を無水 Na_2SO_4 で乾燥し, 溶媒を除き, 減圧蒸留すれば β -monomethyl mesaconaldehydate (V) bp $76\sim78^\circ/12$ mm, n_D^{20} 1.4680 がえられる。(0.75g, 75%). 2,4-dinitrophenylhydrazone, 橙赤色絹糸状結晶 (methanol から再結), mp. $204\sim204.5^\circ$ (decomp.) (Anal. Found C, 46.73, H, 3.92, N, 18.21. Calcd. for $C_{12}H_{12}O_6N_4$, C, 46.76, H, 3.92, N, 18.18)

β -Monomethyl mesaconate (VI)

Aldehyde-ester (V, 0.3g, 0.0024mole) を 13.3% peracetic acid 2.7 ml にとかし, 36 時間室温に放置する。反応物を水で稀釈し減圧で乾固すると結晶生成物がえられる。これを petroleum-ether (bp $40\sim50^\circ$) から再結し β -monomethyl mesaconate の小柱状結晶, mp 83° (0.31g) をえた。(Anal. Found C, 50.04, H, 5.61, Calcd. for $C_6H_8O_4$, C, 50.00, H, 5.60). Amide, 針状結晶, mp $115.5\sim116.5^\circ$ (ether-petroleum ether から再結) (Anal. Found C, 50.39, H, 6.51, N, 9.72. Calcd. for $C_6H_9O_3N$, C, 50.34, H, 6.34, N, 9.79) これらはいずれも文献記載と完全に一致する。

Mesaconic acid (VII)

β -Monomethyl mesaconate (VI) 0.1g を 5% ethanolic KOH で冷鹼化する。減圧下で乾固し dil. H_2SO_4 で酸性にする。これに ether を加え稀釈し無水 Na_2SO_4 で乾燥する。Ether を除去すると mesaconic acid (70mg) がえられる。正六面体結晶, mp $201\sim3^\circ$ (水から再結) (Anal. Found C, 46.07, H, 4.60, Calcd. for $C_5H_6O_4$, C, 46.16, H, 4.65) 標本

試料⁶⁾ と混融しても mp の降下を示さなかつた。bis-p-phenylphenacyl ester, 小針状結晶 mp $204\sim5^\circ$ (chloroform から再結) (Anal. Found C, 76.35, H, 5.14, Calcd. for $C_{35}H_{26}O_6$, C, 76.43, H, 5.05)

本研究は武居教授の指導のもとに行つたもので、に深甚の謝意を表す。また実験について有益な御助言をいただいた中島助教授に感謝する。なお研究費の一部は文部省助成研究費に仰いだ。

文 献

- 1) Anschütz R. : Ann. 353, 178 (1907).
- 2) Heinänen P. : Suomen Kemistilehti 11B, 2 (1938); Chem. Zentr. 1938, 4032.
- 3) Inouye Y, et. al. : Botyu-Kagaku 20, 102 (1955); Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 19, 193 (1955).
- 4) Inouye, Y. T. Sugita and M. Ohno : Botyu-Kagaku 21, 86 (1956); Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 21, 5 (1957).
- 5) Nakajima M. et. al. : Ber. 89, 2224 (1956); Botyu-Kagaku 21, 99 (1956).
- 6) Org. Synth., Coll. Vol. II, 382.

Résumé

Methyl $\alpha\delta$ -dimethylsorbate (II), when submitted to the selective oxidation sequence by the actions of perbenzoic acid, mineral acid, lead tetraacetate and peracetic acid in the order, finally gave β -monomethyl mesaconate (VI), which was converted after hydrolysis into mesaconic acid (VII) of the well-defined *trans*-configuration. The reaction sequence involves no process likely to invert the configuration, and thus another cogent chemical evidence for the *trans*-configuration of $\alpha\delta$ -dimethylsorbic acid is obtained in agreement with the physico-chemical conclusion previously reported by us.

抄 録

トウモロコシ類における lindane の移行性の証明

Robert G. Haines; Evidence of Lindane Translocation in Corn Plants. J. Econ. Entomol. 49, 563-64 (1956).

まず透析によつて lindane 水溶液を調製した。このものの lindane 濃度の平均値は全有機塩素定量法では 1.4 ppm であり、生物学的定量法では 1.6 ppm

であつた。次にこの溶液を用いて 3 通りの lindane 濃度の培養液を調製し、トウモロコシを生育させた。このものから毎日滴粒液をとり、ネットアイシマカを用いる生物検定法でその中に含まれる毒物の濃度を測定した。こゝに認められる毒物は lindane そのものに間違いはないと考えられる。本実験の結果 lindane 濃度 0.25 ppm のものは処理日数 6 日目に 0.009 ppm の