

であった (2.6 g). Ethyl (±) *trans,trans*-chrysanthemum dicarboxylate の標本試料と mp, IR 共に完全に一致した。

文 献

- 1) Y. Inouye, M. Ohno: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 19, 193 (1955,) 21, 5, 222, 265 (1957); Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 34, 90(1956); 28, 637 (1958)
- 2) Y. Fujitani: Arch. Exp. Path. Pharm., 61, 47 (1909)
- 3) Y. Inouye, M. Ohno, T. Sugita: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 22, 270 (1958); Ann., 618, 105 (1958); Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 38, 8 (1960)
- 4) K. B. Wiberg: private communication.
- 5) H. M. Walborsky: private communication.
- 6) M. Julia, S. Julia, B. Bemont, G. Tchernoff:

Compt. rend., 248, 242 (1959)

- 7) P. K. Faure, J. C. Smith: J. Chem. Soc., 1956, 1818; 1957, 2732.
- 8) R. Breslow, M. Battiste; Chem. & Ind., 1958, 1143; J. Amer. Chem. Soc., 8, 247 (1959)
- 9) K. B. Wiberg, R. K. Barnes, J. Albin: J. Amer. Chem. Soc., 79, 4994 (1957); J. Org. Chem., 23, 299 (1958)

Résumé

Methyl (+) *trans,trans*-chrysanthemumdicarboxylate, when treated with potassium methoxide in absolute methanol medium, racemised in 28% yield. Successive three or four times repetitions of this procedure with the uncrystallisable ester fractions sufficed practically complete racemisation of the active ester employed.

A Novel Synthesis of α -Methyl Muconic Acid. Shyuji INAMASU, Yuzo INOUE and Minoru OHNO (Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received July 28, 1960. *Botyu-Kagaku*, 25, 108, 1960 (with English résumé, 111).

20. α -Methyl muconic acid の新合成法 稲樹修司, 井上雄三, 大野 稔 (京都大学 化学研究所 大野研究室) 35. 7. 28 受理

o-Cresol を直接酸化して α -methyl muconic acid を合成する方法は目的物以外に多量の樹脂状物を副生する。著者等は *o*-cresol から出発して α -methyl catechol を合成し更にこれから酸化的環開裂により α -methyl muconic acid の合成を試みた。Ozone 酸化によっては特異的環開裂は起らなかったが peracetic acid による酸化的環開裂は極めて短時間で進行し α -methyl muconic acid を得た。しかも前述の直接酸化に比較して収量も向上し、得られる酸は極めて高純度のものであった。

o-Cresol を peracetic acid で直接酸化して α -methyl-*cis,cis*-muconic acid を合成する方法¹⁾ はすでに報告されているが peracetic acid による直接酸化では α -methyl muconic acid の他に quinoid 型化合物を生じ、これは更に重縮合して多量の黒色樹脂状物を与える。

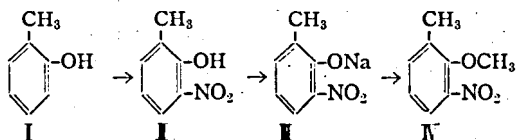
Peracetic acid の種々の濃度において、又各温度に於ける酸化の条件を検討したが重合樹脂物の副生は不可避免的で α -methyl muconic acid の収量は一般に低い。

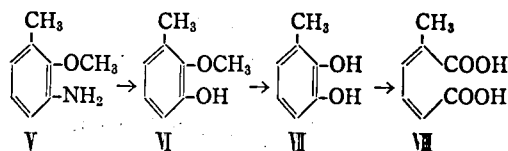
o-Cresol から α -methyl-*cis,cis*-muconic acid の生成は中間の酸化階程として *o*-quinoid 型を経て進行する事は疑いない事実である。然るに peracetic acid による酸化の際 *p*-quinoid 型 intermediate の生成も又避けられないのであって電子論的にはむしろ *p*-quinoid 型の方が生成し易いから本酸化に於ける目

的物 α -methyl muconic acid の収率の劣るのは好ましくない *p*-quinoid 型がより多く生成し、これが重縮合して樹脂化する事に依るものと考えられる。従って *o*-cresol から出発して、かかる *p*-quinoid の生成を防ぎ *o*-quinoid のみを生成するが如き酸化を行えば目的物をより好収量で得る事が出来るであろう。

著者等は上述の直接酸化法に依らず *p*-quinoid 型重合物の副生を防止し好収量で α -methyl muconic acid を得るため *o*-cresol から α -methyl catechol を合成し、これを更に酸化的開裂により α -methyl muconic acid を得た。

その合成経路は下記に示す方法に基いて行なった。





先ず *o*-cresol の nitro 化に関しては 2~3 の報告^{2,3)} がある。本実験に於ける nitro 化は glacial acetic acid と *o*-cresol の混合溶液中に nitric acid と glacial acetic acid の混合溶液を攪拌しながら滴下する。反応は低温で容易に進行し生成物は 3-nitro-*o*-cresol, 5-nitro-*o*-cresol, 3,5-dinitro-*o*-cresol の混合物である。これらの nitro 化合物は水中に注入し泥状の沈澱物を浮別して集め水蒸気蒸溜により 3-nitro-*o*-cresol を分離し methanol から再結して mp 70° の黄色針状結晶を得た。

先に予備実験として 3-nitro-*o*-cresol を出発物質としてその hydroxy group を保護せず nitro group を還元し更に diazo 化して α -methyl catechol を得ようとする試みは free の hydroxy group と diazonium salt 間に coupling を生じ失敗に終わった。従ってこの様な重合を防ぎ α -methyl catechol を合成するため 3-nitro-*o*-cresol を benzene 溶液中 sodium ethoxide を加えて sodium salt とし次に溶媒を用いず dimethyl sulfate で methyl 化して 3-nitro-2-methoxy-toluene IV を得た。尚この際高純度の dimethyl sulfate を使用すれば収量は定量的であるが純度の悪いものでは収量は著しく低下する。

次に 3-amino-2-methoxy-toluene V については Hoffmann, Miller⁴⁾ は 3-nitro-2-methoxy-toluene を塩酸と zinc で還元して得ているが本法は新たに調製した Raney nickel 触媒を加へ methanol 溶媒中で接触還元して 3-amino-2-methoxy-toluene を得た。

3-Hydroxy-2-methoxy-toluene VI は 3-amino-2-methoxy-toluene V の hydrochloride を diazo 化後これを分解して得たが、この段階は多量の樹脂状物を副生しその収量は良くない。一般に diazo 化の条件は芳香核上の置換基の増加、置換基の種類及びその位置、更に又 diazo 化に使用する酸の種類、濃度ならびに温度に依っても diazo 化の生成速度及びその分解に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

Diazo 化の際、例へば aniline の酸性溶液では aniline と anilinium ion が平衡状態 $\text{Ar-NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ar-NH}_3^+$ で存在し anilinium ion になれば反応性を増して diazo 化が容易に進行すると思われるが、これには H が H^+ として Ar-NH_3^+ から離脱し易い事が必要であり、本実験における 3-hydroxy-2-methoxy-

toluene の様な $-\text{OCH}_3$ group が核上に存在する事は H^+ が離れ難くなり反応性が乏しくなるものと考えられる。

又生成した diazonium salt 分解の際、多量の樹脂状物を不可避免的に生成するが斯かる重合樹脂物の副生を防止する手段として diazonium salt の copper sulfate 溶液中に於ける分解 dil. sulfuric acid と sodium sulfate の加熱混合液中に於ける分解 diazonium salt の煮沸溶液中に sodium nitrite を滴下し瞬間的に分解する方法、更に diazonium salt は炭化水素に難溶であるから分解の際に ligroin (bp 95~105°) を加えて分解と同時に生成する phenol のみを ligroin に溶解せしめその間の重合樹脂化を防止する方法等々について検討したが何れの場合も 3-hydroxy-2-methoxy-toluene の著しい収量増加は認められなかった。Diazonium salt を分解して得た 3-hydroxy-2-methoxy-toluene は減圧蒸溜を繰り返しても広い沸点範囲を示す。これは diazo 分解の時に水酸基置換体の他に炭化水素に相当する水素置換体をも副生したためと考えられる。

このため蒸溜物を potassium hydroxide 溶液で処理し potassium salt を形成する fraction とこれを形成しない fraction に分離し更にこれを酸性にし ether 抽出後、前者から一定沸点の 3-hydroxy-2-methoxy-toluene を後者からは水素置換体と考えられる低沸点の油状物を得た。

α -Methyl catechol VII は 3-hydroxy-2-methoxy-toluene VI を濃塩酸と加熱しても得られるが⁵⁾ 本法は Mazima et al⁶⁾ の方法を追試して hydrobromic acid と封管中で加熱脱 methyl して α -methyl catechol を得た。上述の様な過程を経て合成した α -methyl catechol について次に酸化的環開裂を試みた。

Ozone 酸化により最初に予備実験として catechol から muconic acid の合成⁷⁾ を追試して比較的容易に目的物を得たので著者等は α -methyl catechol を absol. methanol-propanol 中で寒剤で冷却下に同様の方法に基づいて ozone 酸化を試みた。然るに核上 α -position に methyl group を有する α -methyl catechol は catechol の酸化の場合に比較して著しく安定で、他の溶媒の使用、ozone 流量の増加、反応時間の延長、更に種々の酸化触媒を添加した ozone 酸化においても α -methyl muconic acid は得られなかった。したがって次に peracetic acid による α -methyl catechol の酸化の条件を検討した。即ち 12% 及び 42% の peracetic acid を調製しこれを acetic anhydride に溶解した α -methyl catechol

溶液に加えて酸化した。この結果 *o*-cresol の直接酸化により α -methyl muconic acid を得るまでには数週間を要し、且つ高濃度の peracetic acid による酸化の際その殆んどが黒色重縮合したが、本酸化では著しく短時間で α -methyl muconic acid を得、然も直接酸化の際にはその収率は 15% 前後にとどまったが著者等は 25% の収率で α -methyl muconic acid を得た。更に *o*-cresol の直接酸化の際に見られる著しい着色及び粘調重縮合物の生成もこの場合は非常に少なく 12% 及び 42% peracetic acid による酸化によって生成する酸は何れも極めて高純度のものであった。

実 験

3-Nitro-*o*-cresol (I) : *o*-Cresol 100g glacial acetic acid 100cc の混合溶液中に nitric acid (S. G. 1.42) 107cc, glacial acetic acid 300cc の混合溶液を寒剤で $-15^{\circ} \sim -10^{\circ}$ に冷却して攪拌しながら 2 時間を要して滴下した。2 時間後に反応混合物を水 5 l 中に投入し沈澱物を分別後、水蒸気蒸溜により 3-nitro-*o*-cresol を得た。黄色針状結晶 mp 70° (petroleum ether から再結) Anal. Found, C. 55.09, H. 4.59 Calcd. for $C_7H_7O_3N$, C. 54.90, H. 4.61 Yield 51g (36%)。

3-Nitro-*o*-cresol の sodium salt (II) : 3-Nitro-*o*-cresol 100g (0.65 mol) を benzene 300cc に溶解し湯浴上加熱攪拌しながら sodium ethoxide 溶液 (Na 15g, ethanol 350cc) を滴下し析出する赤色の 3-nitro-*o*-cresol の sodium salt を分別して benzene で洗滌後乾燥した。

3-Nitro-2-methoxytoluene (N) : 3-Nitro-*o*-cresol の sodium salt 107g (0.61 mol) に dimethyl sulfate 170g (1.30 mol) を加えて 120° で 2 時間加熱した。黒色の反応生成物は水蒸気蒸溜し溜出液は ether 抽出後減圧蒸溜により 3-nitro-2-methoxytoluene (N) を得た。bp $121 \sim 122^{\circ}/1\text{mm}$. Anal. Found, C. 57.66, H. 5.68. Calcd. for $C_8H_9O_3N$, C. 57.48, H. 5.43 Yield 80g (90%)。

3-Amino-2-methoxytoluene (V) : 3-Nitro-2-methoxytoluene 50g (0.305 mol) を 150cc の methanol に溶解し新しく調製した Raney Ni 5g を加えて還元すると 22 l の水素 (Calcd. 21.78 l at 17°) を吸収して 3-amino-2-methoxytoluene (V) を得た。bp $66^{\circ}/1\text{mm}$. Anal. Found, C. 70.07, H. 8.33. Calcd. for $C_8H_{11}ON$, C. 70.04, H. 8.08 Yield 50.7g (97%)。次にこれに塩酸を加えて hydrochloride とし濃縮後 methanol から再結した。Hydrochloride mp 280° (decomp)。

3-Hydroxy-2-methoxytoluene (VI) : 3-Amino-2-

methoxytoluene の hydrochloride 5g を 50cc の水に溶解し濃塩酸 6cc 氷片 20g を加へ低温下に 2.2g の sodium nitrite を 10cc の水に溶解した液を攪拌しながら、少しづつ追加して行く。Sodium nitrite の消費はヨード加里澱粉紙によって見た。Diazonium salt の生成は zinc chloride と $(Ar-N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$ 型 complex をつくり、これを salting out して確認した。

Diazonium salt 溶液は $10 \sim 20^{\circ}$ 1 時間攪拌後水蒸気蒸溜により最初は緩かに其後次第に温度をあげて水蒸気を通じながら分解した。この際多くの重合樹脂物を副生する。溜出液は salting out 後 ether 抽出しこれを 10% potassium hydroxide 溶液で処理後再び酸性にし ether 抽出後減圧蒸溜した bp $91 \sim 2^{\circ}/11\text{mm}$. Anal. Found, C. 69.66, H. 7.42 Calcd. for $C_8H_{10}O_2$, C. 69.54, H. 7.30 Yield 1.12g (28%)。

α -Methyl catechol VII : 3-Hydroxy-2-methoxytoluene 3g と hydrobromic acid (S. G. 1.48) 9g とを封管中 150° で 3 時間加熱した。生成物はアルカリ中和後 ether で数回抽出し水洗乾燥後減圧蒸溜した。bp $131 \sim 2^{\circ}/15\text{mm}$. Anal. Found, C. 67.99, H. 6.67 Calcd. for $C_7H_8O_3$, C. 7.73, H. 6.50 Yield 2.4g (90%)。

Catechol の ozonolysis : Catechol 2g を absol. methanol 10cc に溶解し冷却下に -20° で毎分 50cc の割合で ozone を通じた (ozone 生成量 $3.2 \sim 3.6$ mg/min)。反応終了後溶媒を除き少量の水を加えて湯浴上 5 時間加熱して ozonide を分解し得られた muconic acid は methanol から再結した。mp $177 \sim 8^{\circ}$. Anal. Found, C. 50.71, H. 4.42 Calcd. for $C_6H_6O_4$, C. 50.71, H. 4.26 Yield 400mg (15.5%)。

α -Methyl catechol の ozonolysis : 上記予備実験に従い α -methyl catechol 2.48g (0.02 mol) を methanol-propanol (1:1) 混合溶媒 10cc に溶解しこれに酸化触媒として cobalt acetate 60mg を加えて dryice-alcohol 寒剤中 $-20^{\circ} \sim -15^{\circ}$ で毎分 ozone 50cc を 2 時間通じた。反応物は溶媒を除去後少量の水を加えて湯浴上で加熱して ozonide を分解しこれを処理したが α -methyl muconic acid は得られなかった。

α -Methyl catechol の 12% peracetic acid 酸化 : α -Methyl catechol 2g (0.016 mol) を acetic anhydride 10cc に溶解し冷却下に 12.3% peracetic acid 30cc を加へた。最初混合溶液は暗赤色を呈するが日数を経るに従い漸次褪色し 3 日目に α -methyl muconic acid の生成を認めた。その結晶は分別後更に母液を濃縮して析出する結晶を集め acetic acid で洗

融. mp 165~7°. Anal. Found. C. 54.08, H. 5.13
Calcd. for $C_7H_8O_4$, C. 53.84, H. 5.16 Yield 500mg
(20%), mp. 187~8° (methanol から再結).

α -Methyl catechol の 42% peracetic acid 酸化:
 α -Methyl catechol 1g (0.008 mol) を acetic an-
hydride 5 cc に溶解し冷却して 42% peracetic acid
10cc を加へた。3 日後上記と同様に処理して α -meth-
yl muconic acid を得た。Yield 320mg (25.4%).

文 献

- 1) Y. Inouye, T. Sugita and M. Ohno : *Botyu-Kagaku*, 23, 27 (1958)
- 2) L. Spiegel, N. Munblit and H. Kaufmann : *Ber.*, 39, 3240 (1906)
- 3) G. Gibson : *J. C. S.*, 127, 44 (1925)
- 4) A. W. Hoffman and W. Miller : *Ber.*, 14, 570 (1881)
- 5) L. Limpach : *Ber.*, 24, 4137 (1891)
- 6) R. Mazima and Y. Okazaki : *Ber.*, 49, 1489 (1916)
- 7) D. R. P., : 870096 (1953)

Résumé

In the oxidative cleavage of *o*-cresol by the ac-
tion of peracetic acid, the yield of the desired
 α -methyl-*cis, cis*-muconic acid is lowered by the
formation of polymers derived from the possible
p-quinoid intermediates. In order to avoid this,
the present authors attempted to oxidize α -methyl
catechol with ozone and peracetic acid.

α -Methylcatechol was prepared from *o*-cresol
through 3-nitro-*o*-cresol, 3-nitro-2-methoxy-toluene,
3-amino-2-methoxy-toluene and 3-hydroxy-2-meth-
oxy-toluene. Ozone was passed through α -methyl
catechol at -20° or so, but the specific ring
fission did not take place. Peracetic acid oxidation
of α -methylcatechol afforded α -methyl-*cis, cis*-
muconic acid in an yield somewhat higher than
that of the direct oxidation of *o*-cresol. In this
reaction, the formation of dark polymer, subsided
as was expected and the crop was enough pure
as such.

Decomposition Products of Methyl Parathion in Dust Formulation. Chemical Studies on
Organophosphorus Insecticides. XIV. Sinkō Gorō, Itirō Mura, Rokurō Satō (Agricultural
Chemical Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodaira-mati, Tokyo).
Received July 30, 1960. *Botyu-Kagaku*, 25, 111, 1960. (with English résumé, 115)

21. Methyl parathion 粉剤の経時変化生成物について (有機燐殺虫剤の化学的研究 第14報)* 後藤真康, 牟田一郎**, 佐藤六郎 (農林省 農薬検査所) 35. 7. 30 受理

経時変化した methyl parathion 粉剤中の分解生成物について燐, *p*-nitrophenol の定量, クロマト
グラフ, 赤外線分析等によつて研究した。分解生成物中 *p*-nitrophenol は粉剤中に遊離の形で存在
し, 燐成分は主として ether 不溶, 水, methanol に可溶の形で存在する。クロマトグラフと赤外
線分析によつて燐成分は主として dimethyl thiophosphate とその S-methyl isomer および
O-methyl-O-*p*-nitrophenyl thiophosphate であることがわかった。

我々は methyl parathion 粉剤の経時変化につい
て, これまでキャリアーの物理化学的性質と分解率と
の関係, 分解防止剤等について研究した結果を報告¹⁾
し, 粉剤における methyl parathion の経時変化は
主として加水分解であると思われ分解生成物として
p-nitrophenol が生ずることを明かにしたが, 燐成分
の形態についてはふれなかった。最近経時変化した粉
剤の被害が問題になった例もあるので今回は分解生
成物について研究した結果を報告する***。

1. 分解生成物の分離定量

第1表に示すような各種の粉剤を作製し経時変化を
行わせたのち第2表に示す方法で種々の fraction に
わけて定量した。*p*-nitrophenol 及び methyl para-
thion の定量は *p*-nitrophenol 法によつた。燐成分は
硫・硝酸で分解し, シリカを分離したのちモリブデン
酸で沈澱させ容量法によつて定量し, その結果を第3
表に示した。*p*-nitrophenol は大部分が ether で抽出

* 第13報: 防虫科学, 24, 216 (1959)

** 現在: 庵原農薬株式会社勤務

*** 昭和35年4月日本農芸化学会大会において講演