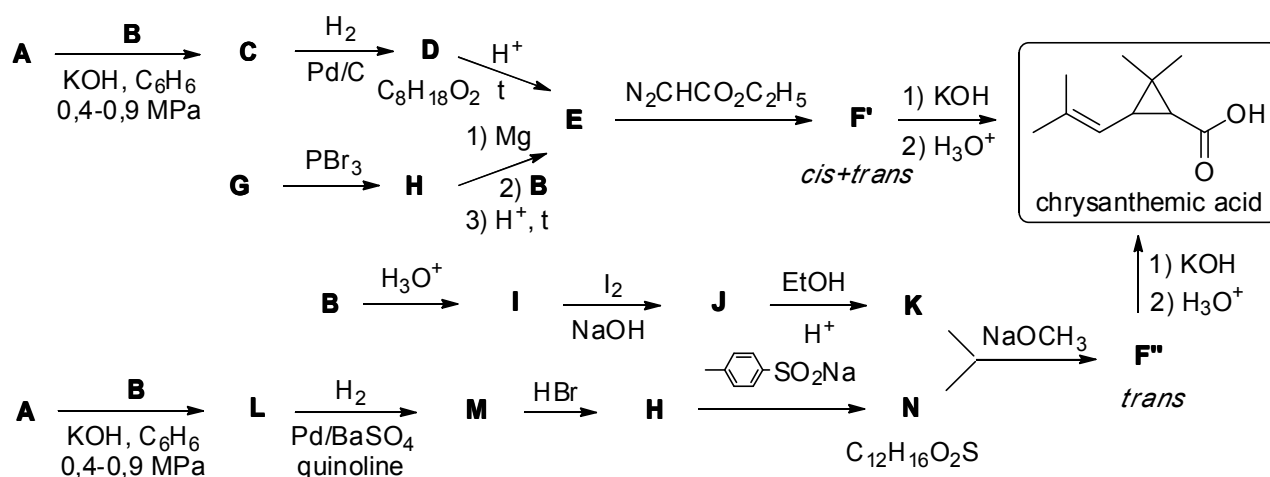


問題 19 菊酸

殺虫剤は、虫を殺したり、寄せ付けなかったり、弱らせたりすることによって、我々を虫から守っている物質である。殺虫剤の利用は、20世紀における農業生産性の向上における主要因の一つであった。殺虫剤は農業だけでなく、医療や工業、家庭でも使われている。ニコチンや菊酸エステルといった天然にも存在する殺虫剤は現在工業的に作られている。ニコチンとは違い、菊酸エステルは他の動物や人に対しては無害である。

今まで数多くの菊酸 (chrysanthemic acid) の合成法が報告されてきた。そのうちの二つを以下のスキームに示す。(共に最初の段階は、1905年にロシアの化学者ファボルスキーによって発見されたファボルスキー反応である)



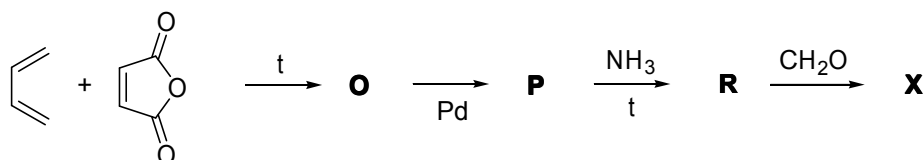
- このスキームにある **A~N** 全ての化合物の構造式を示せ。なお、**A** は空気よりも密度が低い気体の炭化水素であり、**G** は天然に存在するアルコールである。また、**F'** は異性体混合物であるが、**F''** はトランス体のみからなっている。

(補足) 図中の t は加熱することを意味する。0,4-0,9 MPa は 0.4-0.9 MPa の誤りである。

天然に存在する菊酸は (1*R*,3*R*) の立体配置を取るが、スキームに示された方法では菊酸の立体異性体混合物が得られる。

- 天然に存在する菊酸の構造式を示せ。

テトラメトリンは、多くの家庭用殺虫剤の鍵となる成分である。第一世代ピレスロイドに属するこの化合物は、アルコール **X** と菊酸のエステル化によって得られる。アルコール **X** の合成は次のスキームで示される。

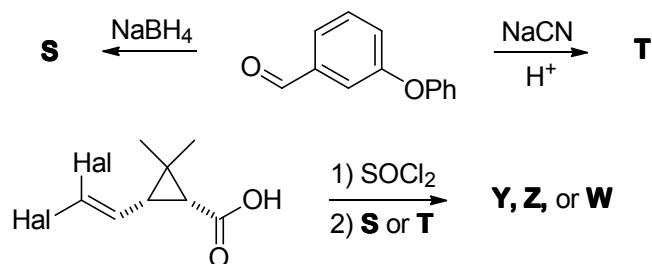


3. **O**~**R** および **X** の構造式を示せ。なお **O** から **P** への変換は、炭素環状骨格を保持したままの、最も安定な異性体への異性化である。

テトラメトリンの合成は、菊酸やその誘導体と **X** との反応によって完結する。

4. 次のカルボン酸誘導体のうち、アルコールとの反応で容易にエステルを形成するのはどれか？
- a) 酸無水物 b) メチルエステル c) アミド d) ヒドラジド

第一世代ピレスロイドは光に対して不安定であったため、その後、第二世代や第三世代ピレスロイドが開発されてきた。特に、菊酸中の $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ の部分を $-\text{CH}=\text{CHal}_2$ (Hal はハロゲン) で置き換えると、光に対する安定性が向上する。そのため、3つの化合物 (*cis*-ペルメトリン (**Y**)、シペルメトリン (**Z**)、およびデルタメトリン (**W**)) は *cis*-2,2-ジハロビニル-3,3-ジメチルシクロプロパン-1-カルボン酸と、3-フェノキシベンズアルデヒドから下のスキームで合成される。



5. **S, T, W, Y, Z** の構造式を示せ。なお、**W, Y, Z** はそれぞれ質量比で 31.6%、18.1%、17.0% のハロゲンを含んでいる。(原子量は教科書等の周期表を参照のこと)