

Toshihiko OIWA 1948. Lethal effect of 1,2-dichloropropene, 2,2-dichloropropane and the mixture of both compounds. *Botyu-Kagaku* 10:38-41 (With English résumé, p. 41)

1,2-dichloropropene, 2,2-dichloropropane 並に其等の混合物の殺虫力に就て

大 岩 / 俊 彦
(京都大學化學研究所 武居研究室)

昭和23年5月10日受付

Cater 氏(1945)等によると, 1,3-dichloropropene(CH₂Cl-CH=CHCl)と1,2-dichloropropane(CH₂Cl-CHCl-CH₂Cl)との混合物(bp 112° D-Dと呼ばれている.)が土壤中に棲息する線虫類(Nematodes)の燻蒸劑として非常に優秀であると共に, コクゾウ(Calandra oryzae L.)等の燻蒸劑としても亦秀れた効力を示し, その殺虫力は chloropicrine のそれに匹敵する. 併し乍ら同氏等は上述の二化合物の沸点を異にする混合物並に 1,2-dichloropropane の殺虫試験結果を提示しているに留るのみならず亦化學的にも嚴密性を欠いたうらみなしとしない. 依つて著者は dichloropropene (5種), dichloropropane (4種)の異性体の各々或は其等の或る量比の混合物の物理及び化學性と殺虫力との關係を究明せんとして本實驗に着手した. 而るに本邦に於ては propene並に propane 瓦斯が全く得られない爲に合成の困難を來し, 中途に於て實驗を未完成に終るの止むなきに到つた. 茲には單に 1,2-dichloropropene と 2,2-dichloropropane とを合成し, 其等の各々及び兩者の混合物(1:1)の簡単な殺虫試験を行つた結果を報告する.

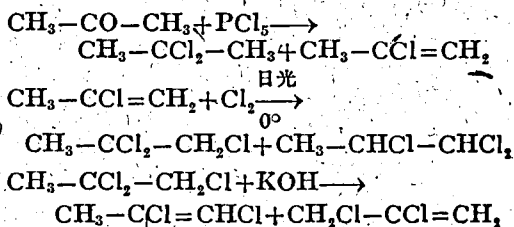
本實驗は昭和22年4月から9月に亙つて本學農林化學教室に於て卒業論文實驗として行つた研究の一部であり, 御指導下さつた武居三吉先生及び

特に殺虫試験の御教示と御援助を賜つた本學昆虫學研究室の内田俊郎先生に謹んで感謝の意を表すると共に, 御親切な御援助を與へられた兩研究室の諸先生並に各位に惜みなき謝意を表する次第である.

實 験 の 部

(1) 供試藥劑の製造

1,2-dichloropropene と 2,2-dichloropropane の兩物質は普通には, 比較的簡單に propene 及び propane 瓦斯から導かれるが, 著者の場合には此等の瓦斯の入手が困難であつた爲に, 非實用的な方法であるが次の方法に従つて行つた. 即ち acetone に五鹽化磷を作用させて 2,2-dichloropropane を合成し, 次にその際副生する 2-chloropropene に鹽素添加して 1,2,2-trichloropropane を誘導し, 更に此のものを alcohol 性苛性加里で脱鹽酸して 1,2-dichloropropene を合成した.



今供試藥劑及び對照として用いた二硫化炭素の物理及び化學性の二三を示すと第1表の様である

第1表: 供試並に對照藥劑の性質

藥 劑 名	構 造 式	沸点	比重	性 狀	備 考
1,2-dichloropropene	CH ₃ -CCl=CHCl	75°	1.236	無色・透明・allylene 臭	異性体中の最低沸点
mixture of both compounds (1:1)	—	—	1.165	全 上	—
2,2-dichloropropane	CH ₃ -CCl ₂ -CH ₃	70°	1.093	無色・透明・無臭	異性体中の最低沸点
二 硫 化 炭 素	CS ₂	46°	1.262	無色・透明・特臭	—

* 此のものの効力は弱い.
** 以下混合物と呼ぶ.

(II) 殺虫試験

供試昆虫：本學農學部昆虫學研究室で飼育したコクゾウの系統を雌雄を考慮せずして用いた。

實驗の方法：内容 500cc の供栓を附した三角プラスチックに健全な個体 50 匹と、次で藥劑の一定量をマイクロビットで入れ、栓をし糊で密閉する。これを 30° の恒温室内に置き 48 時間後に供試虫の生死を調べた。此の場合生死の判別は如何なる刺戟を與へても全く動かないもの及び筆の穂尖や針の尖端等で一寸刺戟したりすると脚や觸角等を痙攣的

に就て求められた二硫化炭素のそれと比較し供試藥劑の有効度を明かにしようとした。併し乍ら 2,2-dichloropropane に於ては此れを求めるに相應しい値が得られず、又混合物に於ても濃度 X の段階数の不足より Y=0 から Y=3 の間に示さるべき觀測値の不備をもたらし、回歸方程式決定は稍々困難であつた。Bliss 氏は供試昆虫の集團に於て外部からの有害刺戟に對する抵抗性は刺戟量の或る函數に關して正規分布をして居り、此の正規曲線の横軸を決定する函數は幾何函數であり

第2表：殺虫試験結果

1,2-dichloropropane		mixture of both compounds (1:1)		2,2-dichloropropane	
濃度 X (mg/L)	殺虫率 P × 100 (%)	濃度 X (mg/L)	殺虫率 P × 100 (%)	濃度 X (mg/L)	殺虫率 P × 100 (%)
2	0	0.5	0	5	0
4	0	1	0	10	0
6	60.41	2	4.00	15	0
7	87.50	4	8.00	20	0
8	77.06	8	22.00	25	0
10	97.91	12	82.00	30	0
12	100.00	16	52.00	35	4.00
14	100.00	20	100.00	40	6.00
16	100.00	24	100.00	45	3.00

に微かに動かすものを死虫と認めた。尙かくして生死を検した供試虫を更に上下兩端を布で覆つたガラス製円筒に入れ再び 30° の恒温器中に放置し 24 時間毎に 4 日間に亙り死虫數の變化を觀察した。同一濃度に於ける實驗回數は總て一回である。

試驗の結果：種々な藥劑の濃度で 48 時間處理した場合の殺虫率を Abbot の式により補正して示したのが第 2 表である。尙上述の方法による觀察に於て、其の後 4 日間に死虫數の變化は殆んどなかつた。

Bliss 氏及び大澤、長澤兩氏の提案した方法により第 2 表の結果から藥量-殺虫率曲線を求め、その一次變換によつて回歸方程式 $Y = \frac{1}{\sigma}(X - M)$ を誘導し供試昆虫に對する供試藥劑の作用特性を知ると共に、第 3 表に示す諸項を計算により求め此等の値を本學農學部昆虫學研究室に於て著者と同様の實驗條件並に方法によつてコクゾウの雌雄

就中尤もしばしば刺戟量の對數を取るとしたが、著者の得た結果に於ては、多くの燻蒸劑に就て内田、春川兩氏が指摘した様に刺戟量そのものを取るのが相應しかつた。

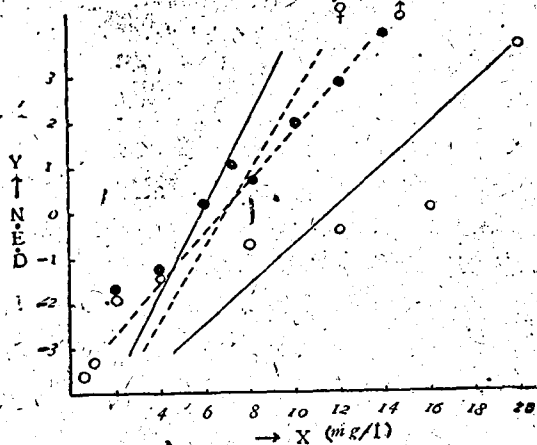
1,2-dichloropropane $Y = \frac{1}{1.06}(X - 5.84)$

mixture of both compounds $Y = \frac{1}{2.28}(X - 11.6)$

二硫化炭素 $\left\{ \begin{array}{l} \text{♀} \quad Y = \frac{1}{1.24}(X - 6.91) \\ \text{♂} \quad Y = \frac{1}{1.75}(X - 6.84) \end{array} \right.$

茲に X は濃度 (mg/L) を Y は N.E.D (normal equivalent deviation) を示すものである。

* 此の實驗は著者の實驗と同時に行われたものでない。殺虫試験に際し常に相等しい抵抗性の分布を持つ供試昆虫の集團を材料として使用することは到底望まれない。然るに取て比較するのは相對有効度の大小を知ろうとするに外ならない。



第1圖：一次變換を施した第2表の觀測値とそれから計算した回歸線
 黒丸は1,2-Dichloropropene, 白丸は mixture of both compounds, 点線は對照曲線を示す。

である 1,2-dichloropropene より數等秀れた殺虫力を持ち、その比は少くとも chloropicrine と二硫化炭素の殺虫力の比によつて現はされる程である。

要 約

1) Dichloropropene, dichloropropane の異性体の各々及び其等の混合物の殺虫力を比較する目的を以つて先ず 1,2-dichloropropene と 2,2-dichloropropane とを合成した。

2) 其等の各々及び兩者の混合物 (1:1) に就て、夫々の濃度と殺虫率の關係をコクゾウを使用して 30°, 48時間燻蒸により調べた。

3) 此等藥劑の有効度は二硫化炭素を對照とし、その殺虫力と此等藥劑のそれとを比較し、中位當量、有効當量並に殺虫能率等を求めて判定した。

第3表：供試並に對照藥劑の0次並に3次有効度に關する諸項の數値

	1,2-dichloropropene	mixture of both compounds (1:1)	二硫化炭素	
			♀	♂
抵抗性の標準偏差 σ	1.06	2.23	1.24	1.75
殺虫能率 $1/\sigma$	0.941	0.439	0.805	0.571
中位致死量 (L.D-50) m	5.84	11.6	6.91	6.84
有効致死量 (L.D-99.865) $d = m + 3\sigma$	9.02	18.4	10.6	12.1
中位絶体有効度 $e_0 = 1/m \times 1000$	17.1	8.65	14.5	14.5
絶對有効度 $o = 1/d \times 1000$	11.7	5.43	9.36	8.25
中位當量 $\epsilon_0 = \bar{d}_0 / d_0$	1.18	0.598	1*	
有効當量 $\epsilon = \bar{d} / d$	1.32	0.605	1	

* ♀♂の平均値を1として比較した

第3表に明かである様に、中位當量、有効當量並に回歸方程式の傾きを示す殺虫能率に於て1,2-dichloropropene は二硫化炭素よりも稍々優秀な殺虫効力を示し、混合物の効力はその大凡1/2に、而して茲に數理統計的批判を試みるに到らなかつたが 2,2-dichloropropane の効力は更に甚しく低下する。

此等の事實並に上述の Cater 氏の得た結果から次のことが指摘せられる。dichloropropene と dichloropropane の混合液の殺虫力の優秀性は主として dichloropropene に依存する。又 dichloropropene の5種の異性体の中最高沸点物である 1,3-dichloropropene (bp. 109°) は最低沸点物

4) 其の結果は第2並に第3表のとおりで、1,2-dichloropropene の殺虫力は二硫化炭素のそれより稍々大であり、混合物は1,2-dichloropropene の1/2、2,2-dichloropropane の効力は更に甚しく低下することを認めた。

文 献

1. Carter; J. Econ. Ent., 38, 35, (1945)
2. Hass et al; Ind. Eng. Chem., 28, 1178, (1936)
- 3) Henne et al; J. Amer. Chem. Soci., 59, 2435. (1938)
- 4) Friedel et al; Zeitschrift für Chemie, 535, (1871)
5. Friedel et al; Jahres bericht uber die Fortschritte der Chemie, 322, (1872)
6. Abbot; J. Econ. Ent., 18, 265, (1925)
7. Bliss; Quart. J. Pharm. and Pharmacol., 11, 192, (1938)
8. 大澤, 長澤; 防虫科学 7.8.9., 1, (1947)
9. Bliss; Ann. appl. Biol., 134, 34, (1935)
10. 内田, 春川; 防虫科学 7.8.9. 16, (1947)

R é s u m é

1,2-dichloropropene and 2,2-dichloropropane were synthesized for the purpose of comparing the insecticidal properties of these compounds applied alone and of the mixture of the two.

The rice weevil (*Calandra oryzae* L.) were exposed to the gases of various concentrations for 48 hrs. at 30°C, and the relation between the concentration and the mortality was examined.

The effectiveness of the agents were appreciated based upon the relative values such as the median equivalent, the effective equivalent etc. to the lethal effect of carbon bisulphide used as the control.

From the results given in Tables 2 and 3, it is concluded as follows: 1,2-dichloropropene is slightly more powerful than carbon bisulphide; the mixture is about half as effective as 1,2-dichloropropene; and 2,2-dichloropropane is far less toxic than the others.

(Takei Laboratory, Institute for Chemical Research Kyoto University.)

防虫科学第7・8・9合併号正誤表

		誤	正
7 頁	第 2 表	中央当量 $\epsilon_0 = d_0/d_0$	中央当量 $\epsilon_0 = \bar{d}_0/d_0$
"	"	有効当量 $\epsilon = d/\bar{d}$	有効当量 $\epsilon = \bar{d}/d$
13	第 1 表	α -Naphthylmethylaether と β -Naphthylmethylaether の構造式は入れ替わっている。	
14	第 4 図	互いに図が入れ替わっている。	
	第 5 図		
48	左列 5 行目	学術集談会	学術集談会
"	欧文 14 行目	adults insect	adult insects
58	左列 29 行目	て瓶	て 5 瓶
59	左列 6 行目	実験中には	実験中は
60	左列 8 行目	あつては性比は	あつては米の含水量増加すれば性比は
61	左列 30 行目	変異係数は	変異係数も 16.3% 区や 1 大で他は
72	17 行目	1-trichloro	1,1,1-trichloro