

# 原 著

Masayuki HAMADA, Tazuko SASAKAWA & Minoru OHNO 1948. Studies on the correlation between the chemical constitution and the insecticidal activity of halogenated aromatic compounds. I. DDT and its related compounds. *Botyu-Kagaku* 10: 9-16 (With English résumé, p. 19)

## 芳香族ハロゲン化合物の化学構造と殺虫作用に関する研究. 第1報

DDT及びその近縁化合物に就て (其ノ1)

濱田昌之、笹川田鶴子、大野稔

(京都大学化学研究所武居研究室)

昭和23年5月4日受付

### 緒 論

天然及び合成殺虫剤の化学構造に関しては従来相當多くの研究があるにも拘らず、それ等はいずれも断片的の個々のものであつて一定の方針の下に系統的に行はれたものは殆どない。此の種の研究の困難な理由の一つは物質自身の化学構造が余りにも多岐に亘り複雑なる事、二つには生理作用の對稱となる昆虫の種類個体の差異による個性差が甚だしく殺虫効果が簡單な一次元的なものとして表現出来ない事である。

然るに最近 DDT や Gammexane 等の強力な新合成殺虫剤が発見され廣く質用に供せられるに至り、併せて DDT の殺虫効力の発見者である Langer 等に依る「天然産及び新合成殺虫剤の構造と毒作用について」なる論文に於て化学構造と殺虫力の關係が詳細に論述されるに及んで、この問題が新たに世人の注目を浴びる様になつた。

ここに於て著者等もこの化学構造と殺虫性に関して系統的に數多くの物質を合成し、これ等の化合物の殺虫力を比較検討する事に依つて兩者の間に存在する基本的な法則の發見に努力し併せて今後合成殺虫剤の向ふべき方向に對する指示を得たいと考へて本研究に着手した次第である。

この目的の爲に我々はまず DDT, Gammexane 等の強力な合成殺虫剤の屬して居る芳香族ハロゲン化合物に就いて研究を行ふのが至當と考へ鹽素化合物を主とする芳香族ハロゲン化合物を系統的に多數合成して系統的に相離れた數種類の害虫に

ついて殺虫試験を施行しその結果を檢討する事に依つて化学構造と殺虫力の間に存在する法則を究明せんとした。

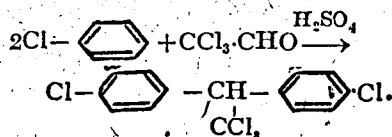
本報告に於ては DDT 即ち Dichlorodiphenyl-trichloromethylmethane を基準化合物として、これと近縁の化学構造を有する化合物11種類を合成し、これ等の化合物をナシグンバイムシ (*Stephanitis nashi* ESAKI et TAKEYA), ダンゴムシ (*Armadillidium vulgare* LATR.), コクゾウ (*Calandra oryzae* L.) の三種類の害虫について殺虫試験を行ひ、又ヒメマルカツラブシムシ (*Anthrenus verbaci* L.) については羊毛蝕害防除試験を行つてこれ等の試験結果を綜合して化学構造と殺虫力の關係を檢討した。

以下先づ各化合物の合成方法を略記し次に夫々の虫についての殺虫試験方法及び試験結果を記述し最後にその結果を綜合して結論を述べる。

本研究を御援助いただいた當研究室生物部門の松本鹿藏・長澤純夫兩氏に心から御禮申上げる。又研究費は文部省科學試験研究費及び農林省委託研究費に依つた。此處に併記して謝意を表する。

### 合 成

- 1) DDT ( $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-(4-chlorophenyl)-athan) の合成

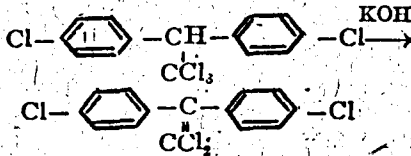


Chlorobenzene 10g と Chloral anhydride 8.5g との混合物に徐々に濃硫酸 50cc を加へ密栓して數時間振盪すると徐々に粘稠な塊りとなつて浮遊するに至る。約 24 時間振盪後氷水中にそゝぎ粘稠固化物を沈降せしめたのち數回傾斜洗滌する。その後固体を濾集して乾燥後酒精又は木精から二乃至三回再結すると無色針狀融点 107.5—108° の結晶を得る。

收量 6g (理論收量の 38%)

物質(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.194	5.556	0.793	47.43	2.78
2.090	3.014	0.490	47.16	2.62
(Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CH·CCl <sub>2</sub> (M=354.5)			47.39	2.54

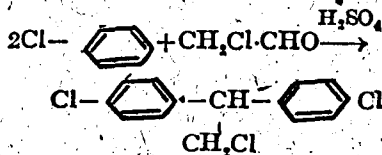
2) Dichlorodiphenyldichloroethylene (β,β-Dichlor-α,α-bis(4-chlor-phenyl)-äthylen) の合成



苛性加里 10g 水 6cc 酒精 50cc よりなる酒精加里中に DDT 10g を加へて逆流冷却器を附して 5 時間沸騰せしめた後酒精を追い水中に注ぐと沈澱を生ずるからこれを酒精より二回再結すると無色鱗片狀又は短形板狀、融点 88—89° の結晶を得る。收量 7g (理論の 77%)

物質(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
2.925	5.725	0.699	53.37	2.67
(Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·C=CCl <sub>2</sub> (M=318)			52.84	2.53

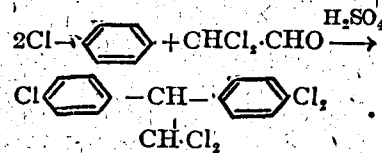
3) Dichlorodiphenylchloromethylmethane (β-Chlor-α,α-bis(4-chlor-phenyl)-äthan) の合成



酒精の鹽素化に依つて得た Monochloroacetaldehyde に相當する溜分 0.5g (Kp.85°) に Chlorobenzene 1g と濃硫酸 20cc を加へて 20 時間振盪後反應生成物を陶土板上にて乾燥後酒精から再結すると板狀の結晶を得た。融点 108—111°, 收量

0.1g (尙や、不純と考へられるので元素分析に附さず)。

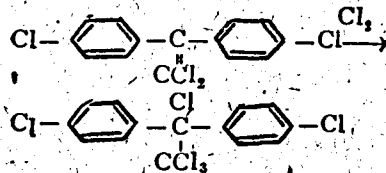
4) Dichlorodiphenyldichloromethylmethane (β,β-Dichlor-α,α-bis(4-chlor-phenyl)-äthan) の合成



酒精に鹽素をを通して得た Dichloroacetal を濃硫酸と共に蒸溜すると Dichloroacetaldehyde を得る。この Dichloroacetaldehyde 1.5g と Chlorobenzene 3g 及び濃硫酸 20cc を混じて 24 時間振盪した後これを水中に注いで得た結晶を酒精から數回再結する。融点 103—105°, 收量 1.9g

物質(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.740	7.180	1.065	52.36	3.19
(Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CH·CHCl <sub>2</sub> (M=320)			52.53	3.14

5) Dichlorodiphenyltetrachloroethane (α,β,β,β-Tetrachlor-α,α-bis(4-chlor-phenyl)-äthan) の合成

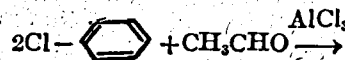


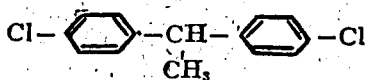
2) の Dichlorodiphenyldichloroethylene 1g を Chloroform に溶かして濃厚溶液を作りこれに乾燥鹽素ガスを約一時間通入し Chloroform を追つて酒精に溶解して放置すると徐々に結晶を生ずる。これを酒精から再結すると融点 90—91° の無色立方体の結晶を得る。收量 0.3g

物質(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.500	5.388	0.600	41.93	1.92
(Cl·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·CCl <sub>2</sub> ·CCl <sub>2</sub> (M=389)			43.22	2.07

上の分析値は計算値と相當相異して居るが原料の 2) と混融の結果明らかに融点降下を示して居りおそらく尙不純な爲と考へられる。

6) Dichlorodiphenylmethylmethane (α,α-Bis(4-chlor-phenyl)-äthan) の合成

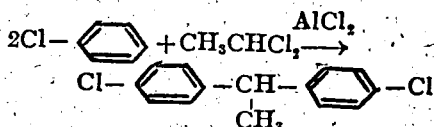




鹽酸ガスを飽和した Chlorobenzene 100cc に無水鹽化アルミニウム 60g を加へて氷冷攪拌しつゝ Chlorobenzene 20cc と Acetaldehyde 15g の混合物を徐々に滴下し、更に充分攪拌して反應を完結せしめ水洗脱水して Chlorobenzene を溜去した後 170—175°/11mm. に於て目的物を溜出した。淡黄色の粘稠な液体。

收量 3.5g

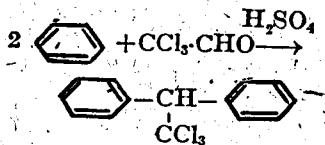
尙この物質は次の様な反應に依つても好收量で得られる。



Acetaldehyde と五鹽化磷の反應に依つて得た Ethylidenechloride 10g と Chlorobenzene 100cc との混合物を攪拌しつゝ無水鹽化アルミニウム 20g を徐々に添加し反應完了後水中に注ぎ分液脫水後過剰の benzene を追ひ減壓蒸溜に附すると 168—174°/11mm に於て淡黄色の液体から溜出する。收量 15g

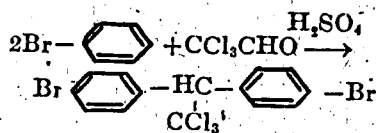
この物質は文献に記載なく又元素分析も經て居ないので確定的ではないが、上述の二つの反應で同一沸点の物質を得たから恐らく目的物と考へられる。

7) Diphenyltrichloromethylmethane ( $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -athan) の合成



DDT 合成の場合と同様に Benzene 15g と Chloral 15g 及び濃硫酸 60cc を時々加温しつゝ約 30 時間振盪した後水中に注ぐと塊状物質を得る。このものをエーテルと酒精の混液から數回再結すると目的物を得る。融点 63—64° 收量 3g (文献の融点は 64°<sup>(2)</sup>)

8) Dibromodiphenyltrichloromethylmethane ( $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis(4-brom-phenyl)- $\alpha$ -athan) の合成<sup>(2)</sup>

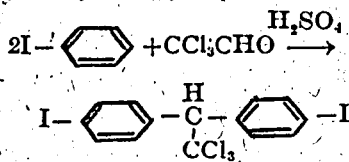


Bromobenzene 15g Chloral 7.5g 及び濃硫酸 70cc の混合物を時々加温し乍ら約 30 時間振盪して後水中に注いで出來た沈澱を熱湯で洗滌した後乾燥する。次にこの固体から熱酒精に不溶部分を除き酒精エーテル混液から再結する事に依つて目的物を得た。融点 143—144° の針状結晶。

收量 6.5g

物質(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.960	5.562	0.738	38.31	2.09
(BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CHCCl <sub>3</sub> (M=443.5) 38.00 2.04				

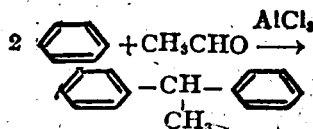
9) Diiododiphenyltrichloromethylmethane ( $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis(4-iod-phenyl)- $\alpha$ -athan) の合成



Iodobenzene 16g, Chloral 7g 及び濃硫酸 70cc の混合物を時々加温しつゝ約 20 時間振盪する。次にこれを水中に注ぐと桃色の半固体となる。このものから酒精、エーテルの熱混液に依つて抽出した部分を更に一度この混液から再結して目的物を得た。針状結晶融点 173—174°。收量 2g。

物質(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.082	3.565	0.543	31.34	1.97
(I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CH-CCl <sub>3</sub> (M=537.5) 31.26 1.68				

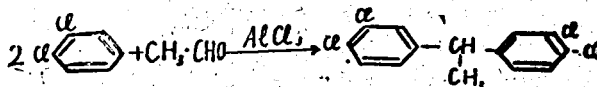
10) assym-Diphenylethane ( $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -athan) の合成



Benzene 200cc に無水鹽化アルミ 105g を加へてこれに鹽酸ガスを飽和し氷冷攪拌しつゝ Benzene 70cc と Acetaldehyde 30g の混液を滴下反應せしめた後これを水中に注いで生ずる油層を分液脫水、Benzene を追ひ減壓蒸溜すると 132—142°/12mm に於て目的物を得る。淡黄色液体、收量 27g。(文献の沸点は 268—270°/760mm; 186°)

(12mmφ)

11) Tetrachlorodiphenylethane ( $\alpha,\alpha$ -Bis( $\alpha,\alpha$ -dichlor-phenyl)-äthan) の合成.



$\alpha$ -Dichlorobenzene 120cc と Acetaldehyde 25g とを氷冷攪拌しつゝ無水鹽化アルミ 60g を數回にわたつて加へる。反應完了後水中に注ぎ油層を分液脱水後先づ Dichlorobenzene を追ひ次に減壓蒸溜に附して 3mm, 150~155° に於て目的物と考へられるものを得たが記載文献なく、又元素分析を經ていないので上記の様な構造のものと思ふが確定的でない。收量 2.5g

殺虫試験

1) ナジグンバイムシ *Stephanitis nashi* ESAKI et TAKIYA

昭和22年6月頃京大攝津農場の果樹園に於て採集したナジグンバイムシを用ひて次の様な要領で殺虫試験を施行した。即ち上述の様な方法で合成した各化合物の0.1%酒精溶液4ccを“スプレーガン”を用ひて約70cmの高さから20ポンドの壓力を以て篩の上に置いた虫体に噴霧した。その後直ちに虫を取り出して梨の葉と共に濾紙を敷いた徑10cmペトリ皿で飼育し梨の葉は觀察毎に新鮮なものを取りかえた。この殺虫試験の結果は第一表に示す様である。

この結果に依ると1), 3), 4); は何れも有効であり8), はこれ等に優るとも劣らぬ効力を持つて居る。それ以外の化合物は大体コントロールと變りなくこの濃度では殆ど又は全く殺虫効力が無いものと考へられる。

第1表

物質番號	化學構造	實驗次數	供試虫數	死虫數				
				10hrs	20hrs	30hrs	50hrs	70hrs
コントロール	無處理	1	10	0	0	0	0	0
		2	10	0	0	2	3	3
アルコール	アルコール	1	10	0	0	0	1	3
		2	10	0	0	0	0	1
1	Cl-R-CH-R-Cl   CCl <sub>3</sub>	1	10	6	10	—	—	—
		2	10	5	8	8	9	9
2	Cl-R-C-R-Cl    CCl <sub>2</sub>	1	10	0	1	1	1	1
		2	10	0	0	1	1	1

3	Cl-R-CH-R-Cl   CH <sub>2</sub> Cl	1 2	10 9	2 3	4 8	6 9	8 —	10 —
4	Cl-R-CH-R-Cl   CHCl <sub>2</sub>	1 2	10 10	1 0	3 5	6 10	10 —	— —
5	Cl-R-CCl-R-Cl   CCl <sub>3</sub>	1 2	10 10	0 0	0 0	0 1	0 2	0 2
6	Cl-R-CH-R-Cl   CH <sub>3</sub>	1 2	10 10	0 0	0 0	0 0	1 0	2 1
7	R-CH-R   CCl <sub>3</sub>	1 2	10 10	0 0	1 0	1 1	2 3	2 3
8	Br-R-CH-R-Br   CCl <sub>3</sub>	1 2	10 10	1 1	3 2	10 10	— —	— —
9	I-R-CH-R-I   CCl <sub>3</sub>	1 2	10 10	0 0	0 1	0 1	1 1	2 1
12	R-CH-R   CH <sub>3</sub>	1 2	10 10	0 0	0 0	0 3	0 6	1 6
13	Cl <sub>2</sub> -R-CH-R-Cl <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	1 2	10 10	0 0	1 0	1 1	2 4	4 4

\* 化學構造に於ける R はベンゼン核を示す (以下各表共同)

2) ダンゴムシ *Armadillidium vulgare* LATR.

昭和22年7月頃著者等の自宅附近に於て採集したダンゴムシの中から大体虫齡の揃つたものを選び出して次の様な要領で殺虫試験を施行した。即ち徑15cmの大型ペトリ皿に濾紙を敷きその上に各化合物の5%タルク粉劑を第1回は0.1g, 第2回は0.2g取つて筆で大体均一に擴げてこの上に虫15匹をはわせ餌として馬鈴薯の小片を與へた。この殺虫試験の結果は第二表に示す様である。

この結果に依ると1)の DDT が最も効力が大きくそれについて3), 4), 等が有効であるがこの虫の場合はグンバイムシの場合と異つて8)は余り効力を示さず、却つて6)が割合に有効であつた。その他の化合物は前と同様この濃度では殆ど又は全く効力がないものと考へられる。

第2表

物質番號	化學構造	實驗次數	% × gr	死虫數				
				20hrs	40hrs	60hrs	80hrs	100hrs
コントロール	タルク	1	0.1	0	0	0	0	0
		2	0.2	0	1	1	2	2
1	Cl-R-CH-R-Cl   CCl <sub>3</sub>	1	15 × 0.1	2	10	12	14	15
		2	25 × 0.2	1	5	13	15	—

2	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-C-R-Cl} \\    \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 0	0 1	0 3	1 7	2 11
3	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CH-R-Cl} \\   \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 3	8 9	11 13	14 14	14 15
4	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CH-R-Cl} \\   \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 1	4 6	12 12	12 14	14 14
5	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CCl-R-Cl} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 0	0 1	0 1	1 1	2 1
6	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CH-R-Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 4	3 5	6 10	7 10	7 11
7	$\begin{array}{c} \text{R-CH-R} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 0	0 1	0 1	0 1	0 1
8	$\begin{array}{c} \text{Br-R-CH-R-Br} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 0	0 0	1 1	1 4	4 5
9	$\begin{array}{c} \text{I-R-CH-R-I} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 0	0 1	0 1	0 1	0 2
12	$\begin{array}{c} \text{R-CH-R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	1 11	2 11	2 11	3 11	4 11
13	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{-R-CH-R-Cl}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$15 \times 0.1$ $25 \times 0.2$	0 1	0 2	0 2	0 2	0 2

3) コクゾウ *Calandra oryzae* L.

昭和22年7月から8月にかけて採集したコクゾウを用ひて次の要領で殺虫試験を行つた。即ち徑6cmのペトリ皿に各化合物の0.1% 酒精溶液を第1回は1cc, 第2回は2cc, を測りとり一面にひろげこれを自然乾燥したのちこの皿にコクゾウ20匹と約10粒の白米を入れて試験を行つた。尚このさい周壁及び天井に昇る事を防ぐために周壁に少量のタルクを塗りつけておいた。この殺虫試験の結果は第三表に示す様である。

この結果に依ると大体次の様な事が云へる。即ちDDTはゾウムシの類にはあまり有効でないと云はれているが我々の試験に於てもDDT始めその類似化合物は次報で述べる Gammexane に較べると他の虫の場合よりも効力の差が甚しい様に考へられる。然し本系統内に於て有効な化合物はやはり1), 4), 3), であり, 8) は余り有効ではない。その他の化合物も前同様殆ど又は全く無効である。

第 3 表

物質番號	化學構造	試験次数	% × 100			
			24hrs	48hrs	72hrs	96hrs
			死虫数 (括弧内は瀕死反轉虫数)			

コントロール	無 處 理	1 2		0 0	1(2) 0	4 0	4 0
	アルコール及び びタルク懸	1 2	酒精1 # 2	(1) 0	2(1) 0	2(1) 1(1)	3 1
1	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CH-R-Cl} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	1(1) 2(20)	2(18) 2(18)	4(16) 9(11)	7(13) 10(10)
2	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CH-R-Cl} \\    \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	0 (8)	1(5) 1(7)	1(6) 3(5)	2(5) 7(4)
3	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CH-R-Cl} \\   \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	3(6) 2(18)	3(8) 2(17)	5(10) 8(14)	11(7) 9(11)
4	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CH-R-Cl} \\   \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	3(10) 2(20)	4(10) 4(16)	5(11) 4(16)	9(7) 9(11)
5	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CCl-R-Cl} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	1(2) 1(14)	1(2) 1(15)	2(2) 3(13)	3(2) 8(12)
6	$\begin{array}{c} \text{Cl-R-CH-R-Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	0 (3)	0 3(4)	(1) 2(5)	(1) 3(10)
7	$\begin{array}{c} \text{R-CH-R} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	1(2) (9)	2(3) 2(7)	2(3) 5(4)	2(3) 6(7)
8	$\begin{array}{c} \text{Br-R-CH-R-Br} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	(3) 1(17)	1(2) 2(17)	1(13) 6(13)	1(14) 9(11)
9	$\begin{array}{c} \text{I-R-CH-R-I} \\   \\ \text{CCl}_3 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	1 0	2 0	3 2(1)	3 4(5)
12	$\begin{array}{c} \text{R-CH-R} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	1 (2)	4 1(1)	4(2) 1(1)	5(1) 1(2)
13	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{-R-CH-R-Cl}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1 2	0.1×1 0.1×2	2(6) 0	6 0	7(1) 0	8 1(3)

4) ヒメマルカツラブシムシ *Anthrenus verbaci* L.

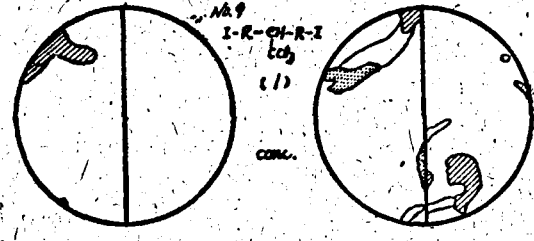
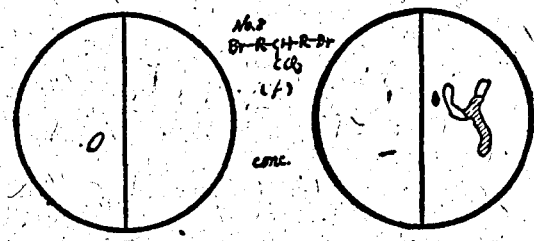
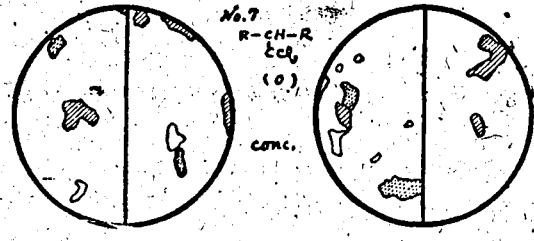
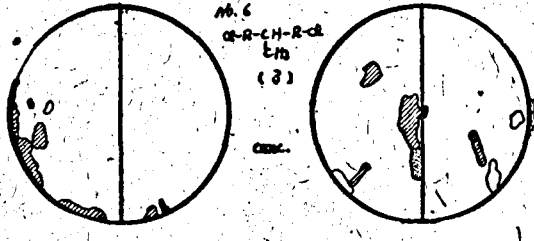
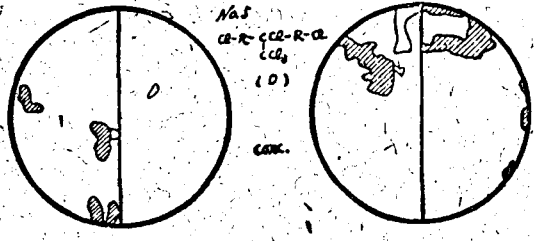
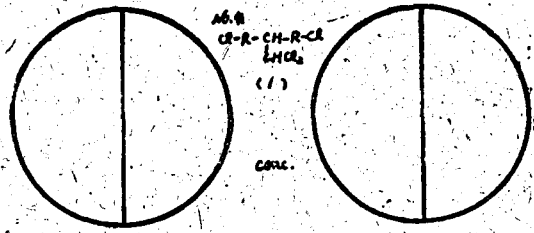
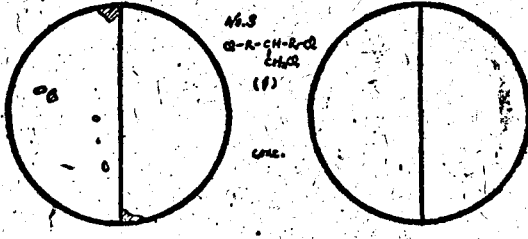
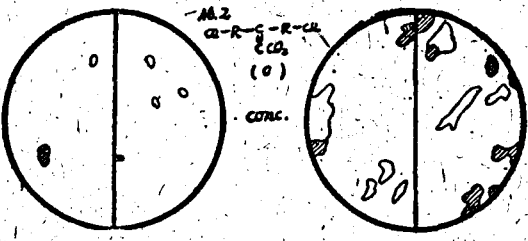
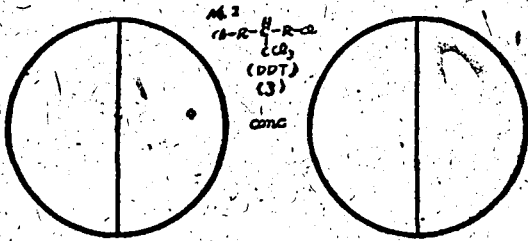
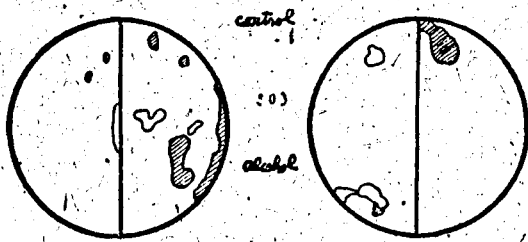
昭和22年5月頃研究所附近のマーガレット、シユンギク等の花から成虫を採集して産卵孵化せしめて得た幼虫を9月1日から使用した。その方法は徑6cmのペトリ皿に丁度はいる様に毛布を円形に切り更にこれを切半し一方の半円にはその毛布重量の1/1000に相當する各化合物を含有する様な酒精溶液を、他の半円には同じく7.5/1000に相當する各化合物を含有する酒精溶液を吸収させ自然乾燥した後、これを徑6cmのペトリ皿に入れそれに幼虫5匹宛入れて15日毎に毛布の蝕害状況及び幼虫の脱皮死亡状況を觀察した。次に第一圖に於ては便宜上2ヶ月後(最後の觀察時)に於ける蝕害状況を示す。

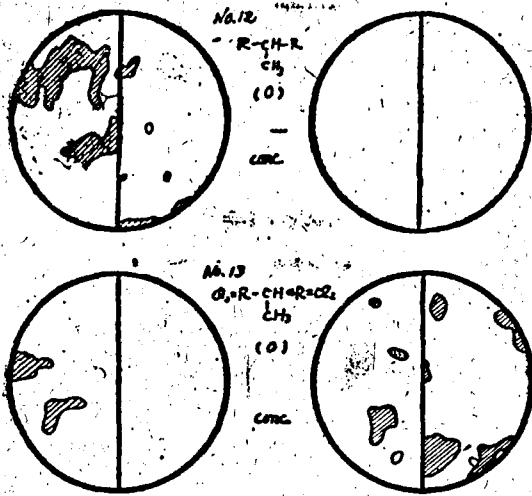
- 浅い蝕害を示す。
- ⊗ 中間の蝕害を示す。
- ⊙ 深い蝕害を示す。

尙括弧内の数字は死亡数を示す。(各観察時に於ける死虫は取出して新たに補充した。)

この圖から次の様な事が考へられる。即ち1)の DDT は全く蝕害なく又4)の DDD に於ても蝕害を示さない。3)は僅かに蝕害ありその外8)は蝕害が比較的に少ないがその他の化合物の場合は大體コントロールと同程度の蝕害を示して殆ど又は全く効果がないものと考へられる。

第1圖 (各化合物共左圖は表面、右圖は裏面を示す)

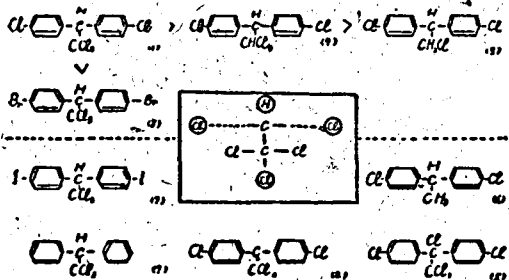




結 論

以上四種類の虫に就て行つた實驗に依つて化學構造と殺虫力の關係に結論を下すのはやや早計とも思はれるが一應次の様に解釋してよいのではないかと考へる。即ちこの第四表の点線から上の化合物は強い殺虫力を有すると考へられ点線より下の化合物は殺虫力が殆ど又は全く無いものと考へられる。先づ DDT の Trichloromethylmethylen 基の三つの第一級鹽素は二つ或ひは一つになつてもその効力は徐々に減するが尙相當強い殺虫力を持つている。然しこの鹽素が全然なくなると効力も亦殆どなくなる様である。

第 4 表



次に中央の第三級 $\theta$ の存在が殺虫力を有する爲には是非必要でありこれがなくなつた(2)の化合物又はこれが鹽素に置換された(5)の化合物は殺虫効力が殆ど無くなる。

又ベンゼン核について居る鹽素についてはこの鹽素が臭素に置き代つた場合その作用は選擇的となるか又はやや低下する様であるが尙可成り強力な効力を有する。それにひきかえ、これが沃素に依つて置換されるか又は除去された場合には殺虫効力を失ふ。

即ちこの DDT 類似の化學構造を持つ化合物に於て相當強い殺虫力を有する爲には第四表の中央圖に於てを附した元素だけは必要不可欠なものであつてこれ等のうち1つでも失はれた場合にはその効力は激減するか又は全然失はれるといふ結論に達した。

尙今後更にこれ等の化合物特に有効な殺虫力を示す化合物に就いて各種の試験研究を繰返すと共にこの系統に屬する新化合物を多數合成してその効力を試験して行く考へである。

文 獻

- 1) P. Lauser, H. Martin und P. Muller: Helv. Chim. Acta., 27, 892 (1944)
- 2) O. Zeidler: Ber., 7, 1181 (1874)
- 3) Baeyer: Ber., 5, 1908 (1872)
- 4) Klages und Heilmann: Ber., 37, 1450 (1904).

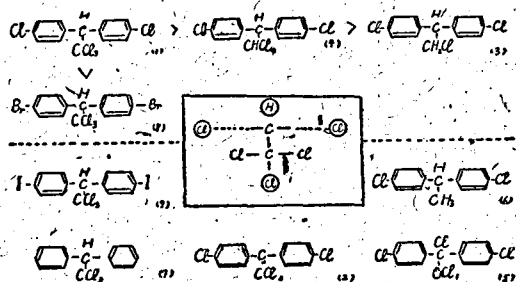
Résumé

Recently many synthetic insecticides such as DDT, Gammexane, etc., have been discovered and widely put to practical uses. But only a few systematic studies are published hitherto concerning the correlation between the chemical constitution and the insecticidal activity. So we have begun a series of investigations to induce some fundamental laws between the chemical constitution and the insecticidal activity which might show us the direction of pursuing more powerful synthetic insecticides. For this purpose we synthesized systematically halogenated aromatic compounds including DDT and Gammexane, tested their effectiveness against several insects and discussed the relation between their chemical constitution and insecticidal activity.

In the present report, DDT and its related compounds (11 sample in all) were synthesized and examined in their toxic effect against *Stephanitis nashi* ESAKI et TAKEYA, *Armadillidium vulgare* LATR, *Calandra oryzae* L., and *Anthrenus verbaci* L.

From the results obtained, we may conclude as follows;

Table I



In Table I, the compounds above the dotted line are effective and those below it are almost ineffective. As the number of chlorine atoms of trichloromethylmethylene radical of DDT are reduced one by one, the effectiveness decreases gradually and the compound having no chlorine atom in this radical is nearly inactive. When the chlorine atoms of benzene rings of DDT are substituted with bromine atoms, the toxicity is diminished or becomes selective, but if substituted with iodine atoms or hydrogen atoms, it is lost. When the hydrogen atom combined to the central carbon atom is removed or substituted with chlorine atom the activity disappears. In short, the round-signed atoms of central figure are necessary to maintain the insecticidal activity of DDT analogs.

(Takei Laboratory, Chemical Institute of Kyoto University.)