

Studies on Synergist for Insecticides I. On the Synergistic Action of Hinokinin with Pyrethrins. Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University).

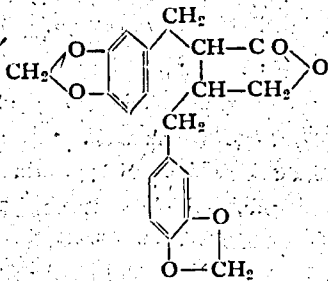
Received Feb. 10, 1950. *Botyu-Kagaku* 15, 21-23 1950. (with English resume 23)

2 農薬の共力剤に関する研究(第1報) ヒレトリンに対するヒノキニンの共力効果に就て*
松原弘道(岐阜大学農学部農藝化学教室)。25. 2. 10. 受理。

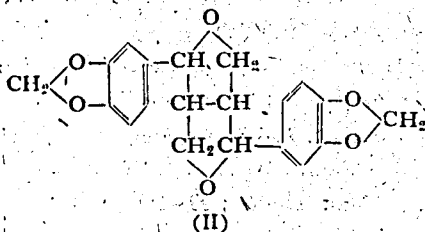
最近米國に於て殺虫剤就中除虫菊剤に対する共力剤(Synergist)の研究が盛んに行はれてゐるが、我が國では此の方面の研究を殆んど見ないし、又著者¹⁾は數年來他剤との混用による除虫菊剤の節減に就て研究を進めてゐる關係上此の研究を開始し、先づ天然界より得らるゝ化合物の Pyrethrin に対する共力効果(Synergism)に就て研究を行つた。

Haller 等²⁾, Eagleson³⁾ 及 Billing 等⁴⁾ は除虫菊剤を噴霧或はエロゾルとして適用する際胡麻油が共力効果を示すのを発見し、其の効果の本体は胡麻油中に約1%含有せらるゝ Sesamin $C_{20}H_{18}O_6$ である事を確認した。Haller 及 La Forge 等⁵⁾ は此の Sesamin 並に其の異性体である Isosesamin 及 Asarinin 等を用ひ其の化学構造と除虫菊剤に対する共力効果との關係に就て研究を行ひ、それが効果を有する爲には分子中に Methylenedioxyphenyl group を有する事が必要との結論を得た。

著者は此の Sesamin 及 Asarinin と同一基本骨格を有し且異性体の關係にある Hinokinin (I)⁶⁾ に注目し其の除虫菊剤に対する共力効果試験並に l-Asarinin (II)⁷⁾ との効力の比較試験を行つた。



(I)



(II)

先づ各種のアブラムシに対する殺虫試験により Hinokinin の Pyrethrin に対する共力効果に就き試験したところ予想の如く優秀な効果を示すのを確認し更に其の効果を既知の l-Asarinin の夫れと比較し Hinokinin の方が大であるのを認めたので以下其の実験結果を報告する。

実 験

I. 供試薬剤

試験に使用した Hinokinin の融点は $54^{\circ} \sim 55^{\circ}$ を示し、又比較に用ひた l-Asarinin の結晶は長崎産くろふねさいしん及朝鮮産けうすばさいしんから加來氏⁸⁾の方法によつて著者が分離精製したもので融点は $122^{\circ} \sim 123^{\circ}$ のものである。補助剤として用ひた石鹼は三共マルセル粉末石鹼である。除虫菊乳剤稀釈液は 0.2% 石鹼液中に市販除虫菊乳剤 3 を滴下振盪して調製し、又 Hinokinin 及 Asarinin 加用の際は上記の如くして調製した除虫菊乳剤或は石鹼液中に各結晶の熱アルコール溶液を滴下劇しく振盪し乳化せしめた。

II. 殺虫試験方法

殺虫試験は総て室内試験により行つたもので供試アブラムシ群を其の健寄生植物と共に採集して同一程度の大きさのもののみ 100 匹内外残し他はピンセットで除去しこれをコルク板に垂直に張りつけ供試稀釈液を直角の方向から、50 cm. の距離でエアーコンプレッサーを用ひ 1 cm^2 約 2 kg. の圧力で 5 秒間噴霧し後径 9 cm のシャーレ 中に入れ之を更に水を張つた大型シャーレ中に浮しアブラムシの逸出を防ぎ金網蓋をなし 24 時間後に生死の調査を行ひ其の死虫率を求めた。天然のアブラムシに依存したから終始同一の種類を求める事は困難で、其の種類及發育程度により薬剤に対する抵抗性に相当差異あるが爲數的に一貫した結果を求める事は困難ではあつたが、何れのアブラムシも薬剤に対する感受性に強弱こそあれ殆んど同一傾向を示すのが観察された。

III. Pyrethrin に対する Hinokinin の共力効果試験

除虫菊乳剤稀釈液中の Pyrethrin 含量を標準量である 15 ppm から $1/2 \sim 1/4$ に減量し之に種々量の

* 本報告の概要は昭和 24 年 7 月 9 日 日本農藝化学会関西支部例会にて報告。

Hinokinin を加用し其の共力効果を試験した。

実験 1. Pyrethrin の使用量、標準量の 1/2~1/4 の場合の Hinokinin の Synergism

最初 Pyrethrin の使用量を標準量の 1/2~1/4 即ち 7.5~37.5 ppm とし又展着剤として石鹸を 0.2% 加用し更に之に Hinokinin 30 ppm を添加し其の共力効果を試験して第 1 表の如き結果を得た。

Table 1. Synergistic action of Hinokinin with Pyrethrin.

Test insects : *Brevicoryne brassicae*, L.; *Aphis gossipii*, Glover Number of test insects in each section : 95~118 ; 99~156

No.	Contents in test-emulsion*		Kill % after 24 hrs.	
	Pyrethrin	Hinokinin	<i>B. brassicae</i> (mean of 3 times)	<i>A. gossipii</i> (mean of twice)
	ppm	ppm	%	%
1	—	30	18.4	4.1
2	7.50	30	93.2	—
3	5.00	30	92.5	—
4	3.75	30	—	55.4
5	15.00	—	95.9	87.2
6	7.50	—	87.1	—
7	5.00	—	75.0	—
8	3.75	—	—	20.2
9	—	—	18.5	3.6

Soap of 0.2% being added.

即ち Hinokinin 単独ではタマナノコナフキアブラムシに対し全く殺虫力を示さないが、之を除虫菊石鹸乳剤中に 30 ppm 加用する時は Pyrethrin は 1/2~1/3 でも標準除虫菊石鹸乳剤に略等しい殺虫効力を示す。ワタアブラムシに於て Pyrethrin 1/4 量加用の場合は標準量の Pyrethrin 稀釈液に比して其の殺虫力が著しく劣る。これは無論ワタアブラムシがタマナノコナフキアブラムシに比較し Pyrethrin に対し抵抗力が強いものによるものであるが、又 Pyrethrin の含有量の不足によるものとも考へられる。尙又タマナノコナフキアブラムシに於て Pyrethrin 1/3 量使用が標準より僅か劣る殺虫効果を示す事より考察すれば Hinokinin 30 ppm 加用の場合 Pyrethrin の 2/3 以上の節減は困難と思はれる。

実験 2. 加用 Hinokinin の増減量試験

前実験により稀釈液に Hinokinin が 30 ppm 存在する限り Pyrethrin 消費量が 1/3 に節減出来る事が明かとなつたので、更に Hinokinin の加用量を 40~10 ppm に増減し其の殺虫力に及ぼす影響を試験し第 2 表の如き結果を得た。

Table 2. Synergistic action of Hinokinin with Pyrethrin.

Test insect : *Myzus persicae*, Sulzer

Number of test insect in each section : 102~157

No.	Contents in test emulsion		Kill % after 24 hrs (Mean of twice)
	Pyrethrin	Hinokinin	
	ppm	ppm	%
1	5	40	66.7
2	5	30	63.1
3	5	20	48.9
4	5	10	43.0
5	5	—	29.8
6	15	—	61.5

soap of 0.2% being added

即ちモ、アカアブラムシに対しては Pyrethrin 5 ppm を含有する稀釈液中に Hinokinin を 30 ppm 以上加用する時は標準除虫菊乳剤より殺虫力が増大し、30 ppm 以下の時はそれが減少するのが観察され、加用量は 30 ppm が適当と考へられる。又恐らくタマナノコナフキアブラムシに対しても同様と思はれる。

以上のアブラムシに対する実験によると Hinokinin が Pyrethrin に対し良好なる共力効果を示し、除虫菊石鹸乳剤中に其の 30 ppm を加用する時は Pyrethrin の含量が 1/3 でも Pyrethrin 15 ppm を含有する標準除虫菊石鹸乳剤と略同一効果を示す事が明かとなつた。従つてアブラムシ類に関する限り Hinokinin の共力効果により除虫菊剤の消費が 1/3 に節減し得る事が予想される。併し他の害虫に対しては更に夫々について試験した上でないと果して同様な結果を得るか否かは断言できない。

IV. Hinokinin と I-Asarinin との Pyrethrin に対する共力効果の比較試験 (実験 3)

III の実験で Hinokinin が Pyrethrin に対し良好な共力効果を示す事が明らかとなつたが其れが如何なる程度の強さを有するかが明らかでないの既 Haller 等により Pyrethrin に対する共力効果が研究され、略 Sesamin と同一程度の効果を有するとせられてゐる I-Asarinin と比較をなすため除虫菊石鹸乳剤に両化合物を加用しアブラムシに対する殺虫試験を行ひ第 3 表の如き結果を得た。

Table 3. Comparison of Synergistic action of Hinokinin and I-Asarinin with Pyrethrin.

Test insects : *Brevicoryne brassicae*, L. ; *Aphis gossipii*, Glover. Number of test insects in each section : 42~62 ; 99~114

No.	Contents in test emulsion			Kill % after 24 hrs.	
	Hinokinin	l-Asarinin	Pyrethrin	<i>B. brassicae</i> (once)	<i>A. gossipii</i> (mean of 3 times)
	ppm	ppm	ppm	%	%
1	30	—	5	93.3	82.6
2	—	30	5	88.3	72.3
3	30	—	—	—	11.0
4	—	30	—	11.9	7.5
5	—	—	5	67.7	52.8
6	—	—	—	10.3	7.1

Soap of 0.2 % being added.

即ちタマナノコナフキアブラムシ及ワタアブラムシの如きアブラムシの殺虫試験に於ては、HinokininはPyrethrinに対しl-Asarininより優れた共力効果を示す。此の様に同一基本骨格を有し且異性体の関係にあり乍ら其の共力効果に差異があるのは其の分子中のγ-lacton環の有無によるものか或は又Hinokininが融点低く其の結晶をアルコールに加温溶解し石鹸液に注加する時は容易に結晶の析出を見ない安定な乳剤を形成するのに反し、l-Asarininは幾分乳化困難で前者より少しく不安定である点から効果が劣ることも考へられるが此の点に就ては将来の研究に俟ち度い。

総 括

1. HinokininのPyrethrinに対する共力効果に就て各種アブラムシの殺虫試験を行ひ、HinokininはPyrethrinに対し良好な共力効果を示し、Pyrethrinを除虫菊石鹸乳剤として適用した場合、稀釈液中にHinokininが30 ppm存在する限りPyrethrin含有量が標準量の1/3である5 ppmでも標準稀釈液と略等しい殺虫効果を示すのを認めた。これによりアブラムシ類に対しては除虫菊剤の消費が1/3に節減する事が出来る。

2. タマナノコナフキアブラムシ及ワタアブラムシに於てはPyrethrinに対するHinokininの共力効果はl-Asarininのそれよりも大である。

本研究を行ふに当つて終始御援助を賜つた本学高橋梯藏博士、貴重なHinokinin及びうすばさいしんを

夫々恵賜せられた京都大学石黒武雄博士並に岐阜薬科大学原田利一氏及アブラムシの鑑定を賜つた資源科学研究所高橋良一博士に夫々厚く感謝する。

文 献

- 1) 松原弘道等：岐阜農専学術報告, 60, 1 (1947)
松原弘道：同報告, 45, 9 (1948)
松原弘道：日本農藝化学会関西支部例会報告 (1948. 6. 12)
- 2) Haller et al：J. Econ. Entmol., 35, 247 (1942)
- 3) Eagleson：U. S. P. 2202145 (1940)
Eagleson：Soap-Sanit. Chemicals, 18, No. 12, 125 (1942)
- 4) Billing et al：J. Econ. Entmol., 35, 289 (1942)
- 5) Haller et al：J. Org. Chem., 7, 185 (1942)
- 6) 吉木弥三等：薬学雑誌, 53, 73 (1933)
慶松勝左衛門等：同誌, 55, 103 (1936)
- 7) 加來天民等：薬学雑誌, 55, 361 (1936)
- 8) 加來天民等：薬学雑誌, 55, 368 (1936)

Resume

On the synergistic action of hinokinin with pyrethrin, the author obtained the following results by studying insecticidal action against various kinds of aphid:—

1. Hinokinin acts effectively as synergist for pyrethrin, for in case when pyrethrin is used as Pyrethrum soap emulsion against *Brevicoryne brassicae*, *Aphis gossipii* and *Myzus persicae*, and as much as 30 ppm of hinokinin exists in the soap emulsion, 5 ppm of the contents i. e. one-third of standard amount has indicated almost the equal insecticidal action as standard pyrethrum emulsion.

2. The synergistic action of hinokinin with pyrethrin is superior to that of l-asarinin in the case that the test insects are *Brevicoryne brassicae* and *Aphis gossipii*.

Studies on Synergist for Insecticides II. On the Synergistic Action of Egonol and Ego seed oil with Pyrethrins. Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University). Received Feb. 10. 1950. *Botyu-Kagaku* 15, 23—28 1950 (with English resume 27)

3 農薬の共力剤に関する研究 (第2報) ピレトリンに對するエゴノール及びエゴ油の共力効果に就て * 松原弘道 (岐阜大学農学部農藝化学教室) 25. 2. 10 受理。

著者は第1報¹⁾でHinokininがPyrethrinに対し良好なる共力効果を示すのを発見し、除虫菊石鹸乳剤中にHinokininが30 ppm存在する限りアブラムシ

類に対してはPyrethrin含量が標準量の1/3でも標

* 本報告の概要は昭和24年9月22日日本農藝化学会関西支部例会にて報告。