

Studies on the Joint Action in Insecticides. II. On the Synergistic Action of Safrol Derivatives for Pyrethrins. Hiromi NAKAYAMA. (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University and The Nippon Koryo Yakuhin Research Laboratory, s, Kobe.) Received Aug. 14, 1950. *Botyu Kagaku* 15, 171, 1950 (with English résumé 175).

27. 殺虫剤の連合作用に関する研究(第二報)* Safrol 誘導体の pyrethrins に対する協力作用について¹⁾。中山弘美(京都大学化学研究所武居研究室及び日本香料薬品株式会社研究部, 神戸) 25.8.14 受理。

殺虫剤の連合作用(joint action)特に協力作用(synergistic action)に関する研究(1,2,3,4)は従来断片的に報告されて居るが特に米國に於ては戦後に至つて其の突用期に入つた感がある。米國のみならず最近は英國或は我國に於ても其の重要性が認められ本問題について研究がなされて居る。化学構造と協力作用との關係については Haller 等²⁾, Eagleson³⁾ 及び Billing 等⁴⁾ の研究により pyrethrins に対する協力剤として methylenedioxyphenyl 基が必須条件なる事が報告されて居るが、之が確認並びに側鎖及置換基の影響等 safrol 誘導体の化学構造と協力作用の關係については尙基礎的研究を要し、多数の物質の試験により之を検討せねばならない事は既に第一報¹⁾に於て報告せられた通りであるので本報では先づ Table 1 に掲げた pyrethrins に対する殺虫協力作用物質として有効と考えられる 5 物質に就てこれ等の關係を実験的に明かにしようと考へ、pyrethrins と混合し Table 2 及び 3 に示す様な 80 種類の濃度組成を異にした供試薬剤を作り各薬剤毎に供試虫 100~200 を用いて殺

虫試験を行い、その結果を Bliss の殺虫力表示法に従つて計算して、不十分ではあるが従来とは異つた知見を得たので茲に報告する次第である。本実験は目下更に他の化学構造的に興味のある諸物質についても連続実施中であるので逐次発表して識者の批判を仰ぎたいと思ふ。

実 験

実験材料:

供試昆虫: ナシゲンバウムシ *Stephanitis nashi* Esaki. et. Takeya. 及びダイコンサルハムシ *Phaedon brassica* BALY. の 2 種を撰び、前者は京大農学部羅津農場果樹園で、後者は高槻市近郊の菜園で採集したものを用いた。

供試薬剤: 除虫菊乾花粗粉を ethanol 抽出して pyrethrins 0.229% の抽出液を得、一方 Table 1 に掲げた 5 供試物質の 20° に於ける 94% ethanol (石油変性) 飽和溶液を作り、この同原液の必要量を 94% ethanol (石油変性) で適宜に稀釈して Table 2 及び 3 に示す様な 80 種類の濃度組成の供試薬剤を作つた。

Table 1

No.	Substance	chemical structure	m.P.
A	Piperonyliden acetophenon		122°
B	Piperonyliden acetone		103~109°
C	Cinnamiden acetophenon		101°
D	Piperonyl piperonylate		97~99°
E	Piperonyl benzoate		66~68°

* 本実験に関し武居先生の御鞭撻に深く感謝の意を表すると共に多くの試料を供給された日本香料小野正夫研究部長及び京大化研武居研究室長沢氏始め諸氏に心から御礼申上げる。

実験方法：

殺虫試験方法は上部に硝子製円板を有する直径 22 cm 高さ 45 cm (内容積約 18.5 l) の肉厚硝子円筒を濾紙の上に置き円筒内に供試昆虫を入れ、噴霧機で約 20 lbs. の加圧下に上部硝子円板中央の直径約 2 cm の孔から円筒内に供試液 1 cc を噴霧し、噴霧終了後直ちにゴム栓をして気密にし噴霧開始後一分間経過した後円筒内の供試虫を取り出し、食餌葉及び含水綿を入れた Petridish 中に供試虫の一定数を入れナシグンバ

イムシは 24 時間後の、ダイコンサルハムシは 48 時間後の死虫数を調べ殺虫率を求めた。

試験結果：

前記試験方法により得られた各供試薬の pyrethrins 濃度と殺虫率との関係を Abbott の式により補正を加へて (無処理区供試虫数 400 匹、斃死虫数 6 匹、生存虫数 93.5%, control 区 (94% ethanol 石油変性) 供試虫数 100 匹、斃死虫数 0 匹) 表示すると Table 2, 3 の様である。

Table 2. Sample.; Piperonyliden acetophenon, Piperonyliden aceton Insect ; ナシグンバイムシ (Stephanitis nashi Esaki. et. Taheya.)

Piperonyliden acetophenon				Piperonyliden aceton			
pyrethrins %	sample %	number of individuals	mortality %	pyrethrins %	sample %	number of individuals	mortality %
I. P ₁ : S ₀							
0.0015	0	300	37.40	0.0015	0	300	37.40
0.0030	0	300	62.10	0.0030	0	300	62.10
0.0060	0	300	73.95	0.0060	0	300	73.95
0.0120	0	300	78.01	0.0120	0	300	78.01
II. P ₁ : S ₁							
0.00075	0.32	300	29.61	0.00075	1.0	200	39.59
0.0015	0.32	200	55.10	0.0015	1.0	200	62.94
0.0030	0.32	200	75.13	0.0030	1.0	200	90.36
0.0060	0.32	200	88.82	0.0060	1.0	200	77.16
III. P ₂ : S ₁							
0.0010	0.21	100	46.19	0.0010	0.66	200	47.72
0.0020	0.21	100	65.48	0.0020	0.66	100	52.28
0.0040	0.21	100	80.72	0.0040	0.66	200	64.47
0.0080	0.21	100	84.78	0.0080	0.66	100	83.76
IV. P ₁ : S ₂							
0.0005	0.42	200	18.78	0.0005	1.32	200	27.41
0.0010	0.42	200	53.81	0.0010	1.32	200	34.01
0.0020	0.42	200	62.94	0.0020	1.32	200	57.87
0.0040	0.42	200	81.22	0.0040	1.32	200	74.62
V. P ₄ : S ₁				VI. P ₁ : S ₄			
0.0012	0.13	100	50.25	0.0003	1.60	100	13.71
0.0024	0.13	100	67.51	0.0006	1.60	100	41.12
0.0048	0.13	100	87.82	0.0012	1.60	100	54.31
0.0096	0.13	100	94.92	0.0024	1.60	100	45.18

Table 3. Sample ; Cinnamiden acetophenon, Piperonyl piperonylate, Piperonyl benzoate.
Insect ; ダイコンサルハムシ (Phaedon brassica BALY)

Cinnamiden acetophenon				Piperonyl piperonylate				Piperonyl benzoate			
pyrethrins %	sample %	number of individuals	mortality %	pyrethrins %	sample %	number of individuals	mortality %	pyrethrins %	sample %	number of individuals	mortality %
I. $P_1 : S_0$											
0.0120	0	225	22.2	0.0120	0	225	22.2	0.0120	0	225	22.2
0.0240	0	250	36.8	0.0240	0	250	36.8	0.0240	0	250	36.8
0.0480	0	250	45.2	0.0480	0	250	45.2	0.0480	0	250	45.2
0.0960	0	250	67.6	0.0960	0	250	67.0	0.0960	0	250	67.6
II. $P_2 : S_1$											
0.0080	0.17	200	16.0	0.0080	0.21	125	21.6	0.0080	1.0	100	15.0
0.0160	0.17	200	25.0	0.0160	0.21	100	24.0	0.0160	1.0	100	26.0
0.0320	0.17	200	37.0	0.0320	0.21	100	36.0	0.0320	1.0	100	38.0
0.0640	0.17	200	51.5	0.0640	0.21	100	46.0	0.0640	1.0	100	60.0
III. $P_1 : S_2$											
0.0060	0.25	200	9.5	0.0060	0.32	100	34.0	0.0060	1.5	100	14.0
0.0120	0.25	200	16.5	0.0120	0.32	100	30.0	0.0120	1.5	100	23.0
0.0240	0.25	200	33.0	0.0240	0.32	100	33.0	0.0240	1.5	100	34.0
0.0480	0.25	100	58.0	0.0480	0.32	100	50.0	0.0480	1.5	100	57.0
VI. $P_1 : S_2$											
0.0040	0.33	100	3.0	0.0040	0.42	100	15.0	0.0040	2.0	100	10.0
0.0080	0.33	100	16.0	0.0080	0.42	100	28.0	0.0080	2.0	100	16.0
0.0160	0.33	100	24.0	0.0160	0.42	100	23.0	0.0160	2.0	100	35.0
0.0320	0.33	100	26.0	0.0320	0.42	100	22.0	0.0320	2.0	100	39.0

Table 2 及び 3 の実験結果の正確な比較を容易ならしめる爲に Bliss の 依つて設かれた Probit 單位に依る薬量致死率曲線 (D-M 曲線) 一次変換の操作

を施してその回帰方程式 $Y=a+b(X-x)$ 及びそれに附隨する 2, 3 の數値を求めると Table 4 の様である。

Table 4. Summary of data of experiments for various synergists.

Sample	number of individuals	Regression equation $Y=a+b(X-x)$	Degree of freedom (n)	Probability in X^2 test (Pr)	
A	I	1200	$Y=5.3280+1.2179(X-1.6072)$	2	* 0.00473
	II	900	$Y=5.1722+1.6865(X-1.2538)$	2	0.06127
	III	400	$Y=5.4946+1.2943(X-1.4098)$	2	0.54689
	IV	800	$Y=5.1384+1.8108(X-1.1613)$	2	* 0.00184
	V	400	$Y=5.5932+1.8578(X-1.4128)$	2	0.94770
B	II	800	$Y=5.1687+0.6003(X-1.3734)$	2	0.97710
	III	600	$Y=5.4228+1.3401(X-1.2779)$	2	* —
	IV	800	$Y=5.4945+1.4624(X-1.1461)$	2	0.00381
	V	400	$Y=4.7198+1.1124(X-0.9661)$	2	* —

C	I	975	$Y = 4.6884 + 1.4975 (X - 2.4702)$	2	0.12257
	II	800	$Y = 4.4516 + 1.1747 (X - 2.4123)$	2	0.20048
	III	700	$Y = 4.5004 + 2.0352 (X - 2.3973)$	2	0.05811
	IV	600	$Y = 4.1771 + 0.8530 (X - 2.1911)$	2	0.15729
D	II	425	$Y = 4.5378 + 0.8090 (X - 2.3857)$	2	0.79012
	III	400	$Y = 4.6629 + 0.4444 (X - 2.2373)$	2	0.11846
	VI	400	$Y = 4.2338 + 0.1662 (X - 2.0684)$	2	0.10499
E	II	400	$Y = 4.6294 + 1.4975 (X - 2.3987)$	2	0.85481
	III	400	$Y = 4.5532 + 1.4140 (X - 2.2807)$	2	0.58267
	IV	400	$Y = 4.2707 + 1.3829 (X - 2.1276)$	2	0.28851

※此の値は Bliss の理論によつては未だ検討を要する値ではあるが此の結果により大体の傾向は判断出来るので敢て記載した。尚 Table 4 の回帰方程式より其

の殺虫効果の比較を知る爲に中央致死濃度より中央当量を求めると次の Table 5. 6 の様になる。

Table 5. Medium equivalent of various synergists.

	Piperonyliden acetophenon		Piperonyliden aceton	
	medium lethal dose	medium equivalent	medium lethal dose	medium equivalent
I	0.002148	1.000	0.002148	1.000
II	0.001418	1.515	0.009170	2.342
III	0.001066	2.015	0.001237	1.736
IV	0.001218	1.764	0.001503	1.429
V	0.001240	1.732	—	—
VI	—	—	0.001896	1.133

	Cinnamiden acetophenon		Piperonyl piperonylate		Piperonyl benzoate	
	medium lethal dose	medium equivalent	medium lethal dose	medium equivalent	medium lethal dose	medium equivalent
I	0.04765	1.000	0.04765	1.000	0.04765	1.000
II	0.04395	1.084	0.11249	0.424	0.04017	1.186
III	0.07571	0.630	0.09080	0.525	0.04618	1.032
IV	0.14320	0.330	—	—	0.04665	1.021

結 論

以上の生物試験結果から piperonyliden acetophenon 及び piperonyliden aceton は共に pyrethrins に対して著しい殺虫協力作用を示し何れも 1.8~2.0 倍前後の効果を持つ事が分つた。これは methylenedioxy 基を持つ上に側鎖に二重結合と keton 基を持つためであろう。何となれば cinnamiden acetophenon が methylenedioxy phenyl 基を持たないにも拘らず側鎖に二重結合と keton 基を持つために僅かながら効果のある事から推論される。これ等の諸供試薬剤は酒精に対する溶解度が極めて低いために pyrethrins

に対し任意の倍率を持つ薬剤を調整出来ず一様に 20% 飽和溶液として調整したが更に厳密に一定倍率の薬剤について実験する必要がある。

文 献

- 1) 第一報；防虫科学 15, (1950)
- 2) Haller et. al. ; J. econ. ent, 35, 247 (1942)
- 3) Eagleson ; U. S. P. ; 2202145 (1940)
Eagleson ; Soap 18, No 12, 125 (1942)
- 4) Billing et. al. ; J. econ. ent, 35, 289 (1942)
- 5) Bliss, C. E. ; Science, 69, 38 and 409 (1934) ;
Ann. app. Biol, 22, 134 (1935 a) ; Ann. app.

Biol, 25, 307 (1935 b); J. con. ent, 28, 646 (1935 c); Quart. J. Pharmacol, 11, 192 (1938); Soap, 15, 103 (1939)

Résumé

In order to estimate the synergistic action of safrol derivatives with pyrethrins, the author studied insecticidal effects of piperonyliden acetophenon, piperonyliden aceton, cinnamiden acetophenon, piperonyl piperonylate and piperonyl benzoate.

The saturated substances of above 5 samples in 94% ethanol (20°) are added to standard pyrethrins ethanol solution (total pyrethrins %, 0.0015, 0.0030, 0.0060 and 0.0120) on the ratio of 1:1; 1:2 and 2:1.

1 cc of each solutions is sprayed in a glass cylinder (22 cm diameter × 45 cm. high), containing insects (*Stephanitis nashi* Easki et Takeya and

Phaedon brassica BAI.Y). after 1 minute the insects are taken out from cylinder. The mortalities (Abbott's formula) shown in table 2 and 3. Based on the theoretical principal of the liner transformation of dosage-mortality curve developed by Bliss, the equation for each regression line was calculated (table 4). The values of r^2 indicate the agreements between observations and computed curves. To show the comparative effectiveness exactly, the medium lethal doses are calculated. (table 5).

From these results it may be concluded that piperonyliden acetophenon and piperonyliden aceton are as synergist for pyrethrins 1.8~2.0 times as effective as pyrethrins only, and piperonyl benzoate and cinnamiden acetophenon also have some synergistic action.

The Control of Rice Weevil (*Calandra oryzae* L.) by Benzene Hexachloride I.
Minoru NAKAZIMA and Tatuo OKUBO (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University)
Received Aug. 16, 1950. *Botyu-Kagaku* 15, 175, 1950 (with English résumé 178)

28. BHC に依る穀象防除に関する研究 I. 中島稔, 大久保達雄 (京都大学農薬化学研究室)
25. 8. 16 受理。

我國に於て貯穀害虫の中最も被害の大きいものは穀象類である。米穀丈でも毎年100万石以上は蝕害されると推算されて居る。更に麦類、豆類等の受ける被害を考えれば穀象等に依り毎年貯蔵穀物が蒙る被害は誠に甚大である。これまで米穀害虫の防除法に就て種々研究されて居るが現在行われて居る方法は専らクロールピクリンに依る瓦斯燻蒸である。然し此の方法の大きい欠点はこの瓦斯が人類に対しても有毒であり、その取扱いが非常に不便である上に完全に密閉の出来る倉庫等でなければ燻蒸し難いため、農村や都市の各家庭で手軽に行う事は出来ない。従つて農家では穀象に対して適切簡単な防除法はなく、所によつては防虫容器等を用いて居るが之とても手数や費用がかかり完全ではなく、時に1~2割程度の被害を受けても仕方がないと諦めて居る現状である。元來貯穀害虫の防除は、倉庫等で已に発生した穀象を燻蒸して更にその被害の拡大するのを防ぐのも良いが燻蒸迄に已に可成の蝕害を受けて居る事が多いから農家で未然に之を行うのが最も望ましい。従つて極めて簡単に且つ低廉で仮令一俵の或は一升の米に対してでも容易に行い得る防除法が要望されるのである。

私達は BHC γ 体が非常に稀薄な濃度でも容易に

穀象を殺しその際穀象は後翅を拡げて死ぬと云う特異な強力な殺虫力を有する事を認め、更に BHC γ 体は安定であるが揮発し易く燻蒸剤としての性質も兼ね具えて居る点に着目し、BHC に依る穀象防除試験を昨年から農家に於て行つた所極めて満足す可き結果を収めた。そこで更に研究す可き点は多々あるけれども取敢えず現在迄に得た結果を報告して本年度の新米穀に対して全國に互り出来る丈多数の試験をして戴き度いと念願してこの不備な実験結果を取て発表して識者の批判を仰ぐ次第である。

実 験

BHC の精製 : BHC は合成農薬として我國では現在最も有望なものであり、昨年来ウシカ防除に素晴らしい効果を表わしたが合成の際の不純物から来る臭気はその最も大きい欠点とされて居る。特に貯穀害虫の防除に使用する場合はこの点が最も問題となるが私達は BHC の工業製品を溶剤で精製し γ 体の含量が50~60%程度の BHC を造つた。勿論 Lindane (γ 体含量 99% 以上) の如き γ 体含量の高い製品程良いがそれ程 γ 体を純粋にしなくても、この目的には充分であり價格等の点から云つても臭気さへ脱ければ 60% 前後で充分である。この程度に精製した BHC