

Studies on the Insecticidal Action of Japanese Plants. Part II. Insecticidal Constituents of Birch Tar Oil. Part I. Kazutaka YAMAGUCHI, Hatue SHYORI, Takeshi SUZUKI. (State Hygienic Laboratory, Dept. of Welfare of Japan). Received Nov. 20, 1950. *Botyu-Kagaku* 15.-IV, 195, 1950. (With English résumé 200)

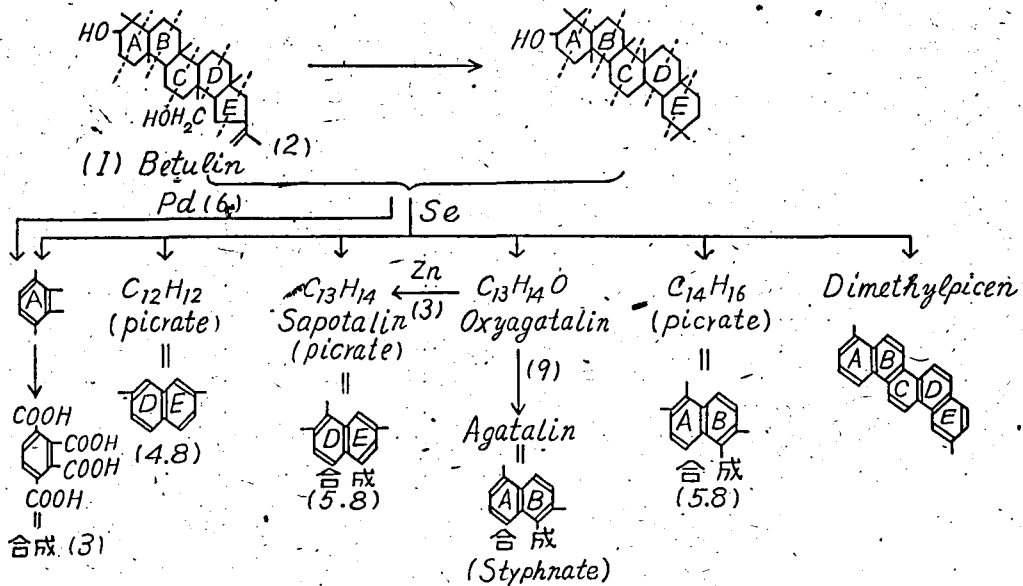
32. 高等植物の殺虫性に関する研究 第3報 白樺油の殺虫成分について 第1報
山口一孝, 庄司初枝, 鈴木猛 (国立衛生試験所) 25.11.20. 受理

1 緒 言

歐洲産シラカンバの樹皮及びその抽出成分である betulin $C_{30}H_{50}O_2$ の乾溜生成体については1932年以降 Ruzicka 教授の詳細な研究があり、又満洲シラカンバ (*Betula platiphilla* SUKATSHEV subsp. *mandshurica* KITAGAWA) 樹皮を乾溜して白樺油を製造する試験成績は元満洲中央試験所の広田晃三氏が発表している⁽¹⁾。

特にRuzicka等は betulin を selen 又は硫黄と共に乾溜して得られる生成体について詳細な研究を行っているが、⁽²⁻⁹⁾それによると乾溜生成体として1・2・3・4 tetramethylnaphtalin, 2・7dimethylnaphtalin, 1・2・7 trimethylnaphtalin (sapotalin), 1・2・5・6 tetramethylnaphtalin, 1・8 dimethylpicen 及 1・2・5 trimethyl・6・oxynaphtalin (oxyagatalin) 等を証明している。然しながら脱水素しない乾溜生

Betulin の脱水素反応 Ruzicka et al. (1932~1944)



成体である白樺油自身については余り深く研究されていない様で Vesterberg, Nydahl⁽¹⁰⁾ はその中性油の分溜を行い各溜分について恒数を測定しているが、 $b_p 241 \sim 200$ 溜分は分析値 $C_{15}H_{24}$ に相当する故 sesquiterpene なることが予想され比重 $0.890 \sim 0.897$, $n_D^{20} = 1.500 \sim 1.502$ 等も之を裏書きし、尚 $[\alpha]_D = +8.3 \sim +13.1^\circ$ の旋光性を有するが塩酸附加物は結晶せず、之を硫黄と加熱して得られる脱水素体は picrate を

生成し、その分析値より $C_{13}H_{14}$ のnaphtalin誘導体のそれであることが推定されるが、それより戻した炭化水素は $b_p 252^\circ$, $n_D^{22} = 1.587$ を示すと記載している。Ruzicka 及協力者⁽⁸⁾は之を追試し、 $b_p 110 \sim 200/12$ の中性油を硫黄で脱水素を行い、分溜し、 $b_p 100 \sim 130/12$ より 2・7dimethylnaphtalin を、 $b_p 130 \sim 150/12$ より sapotalin を、 $b_p 100 \sim 150/12$ より 1・2・5・6 tetramethylnaphtalin を分離し、trini-

trobenzolate. として合成品との混融によつて証明しているが白樺油自体の構造に関しては触れていない。白樺油は Russian birchoil とも言われる程にシベリア地方で古くから灯用、車軸油其他に広く用いられていて尙殺虫剤としても民間に應用されている様に聞いているが此効果を確認した文献に接しない。

著者等は殺虫性植物成分研究の1課題として白樺樹皮の乾溜生成体の殺虫性の本体を究明すべく実験を行ったが、今日までに得られた結果について報告する。

2 材 料

長野縣北安曇郡北城村落倉地区に自生するシラカンバ (*Betula TAUBSHII* KOHNZ) の樹幹にナタで傷をつけ、軽い衝撃をあたえると容易に樹皮をハク離する事が出来るが、これはいわゆる外皮と称する部分で主としてコルク層より成つていてみどりの内皮は樹幹に残留する。採集時季は2月中旬であり、当時約2mの積雪に被われていた。広田氏⁽¹⁾は6~8月頃樹幹に於ける水分流動期に採取を行っているが著者が此時期を選んだ理由は、採集地が夏季ブツシユが深い爲、積雪時スキーを利用することにより広範囲の移動採集が容易となる事、更に若し將來此物が利用されるに至つた場合は山間の農村で農閑期の副業として炭焼き等と並行して

冬期に採取、生産が行われる公算が多いと考えた爲である。

3 乾溜実験成績

乾溜の装置、条件等は広田氏の成績⁽¹⁾を参考とした。

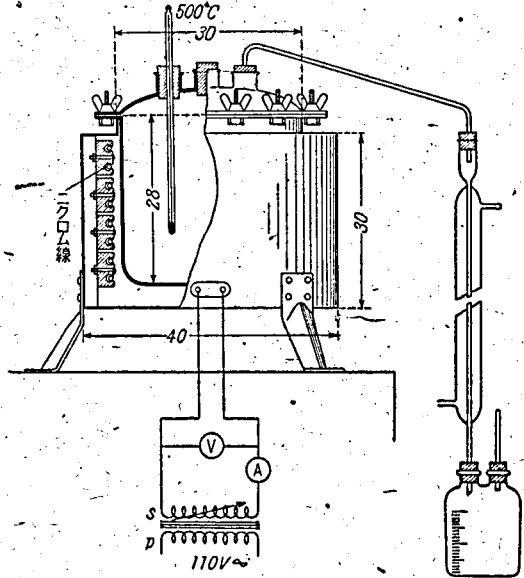


Fig 1: Drydistillation Aparatus of Birchtar Oil.

Table 1: Result of Drydistillation of Bark of *Betula TAUBSHII* KOHNZ.

Time h. m.	Electric power used V × A	Temperature °	Required Distillate cc			Note
			Water	Oil	Total	
—0.13	110×17.5	—100	30	—	30	LtY
0.30		106	75	25	100	
0.35		103	100	45	145	LtY
0.52	80×14	220	100	60	160	
1.20	100×17	240	100	80	180	LtYG
1.30	90×15	270	100	90	190	LtYG
2.00		300	100	100	200	
2.40	100×17	320	100	150	250	LtG, F
2.55		336	100	170	270	LtG, F
3.05	110×18	350	100	200	300	LtYR
3.22		358	100	270	370	
3.35		360	100	300	400	
3.50		362	100	370	470	YR, V
5.00		376	100	475	575	γYR
5.10		380	100	485	585	
6.00		386	100	500	600	

[Note] Tar Oil 500 cc=400g (yield 40%), Water Part 100 cc (10%), Residue Carbon 230g (23%), LtYG=Light Yellow Green, γYR=Redish Yellow Red. etc., F=Fluorescence, V=Viscous

装置としては第1図に示す様な電熱式乾溜釜を試作したが、加熱が均一に行われ、温度の調節も容易で全般として好結果を示したが唯一つの難点はフランジの

厚み(2mm)が不足の爲、特に作った(5mm)の石墨アスベスト・パッキングを用いても接着不完全で加熱につれ油分の滲出を防ぎ得なかつた事である。

フランチはこの種の釜を設計する際に最も注意すべきもので充分の厚みを有し、且表面は完全に磨かれていなければならない事が指摘されているが、此程度の小装置に於いてもこの事は指感された。電熱容量は2 KW、相当する変圧器を使用して電力を調節する。乾溜釜は径30cm、高さ28cm、厚さ2mmの三頸蓋付、鉄製レトルトを使用し、高温水銀寒暄計(500°)を容器の中央部に挿入する。他口には連結管を附し、その他端は全長100cmのリーピヒ冷却管に連結し、その下端は排気管を附した二口瓶に結合する。

反応釜中に約2cm²に細切した樹皮を1~1.5 Kgみだし、蓋を閉ち、加熱を開始するが加熱速度は8~12°/10minを標準とした。即ち1Kgを乾溜する場合110°までは主に水分が溜出するが、これは100ccで止まり、温度上昇と共に油分の溜出が増加する。330~350°でその溜出は最も盛んであり、1例の如きは全油量の64%が350~365°の間で6時間30分を要し溜出している。収得量は主としてこの温度に於ける溜分の量によつて決定される。乾溜実験成績の1例を示すと第1表の如くである。

Table 2: Final Distillates of Neutral Birchtar Oil

No	bp/mm	bp convert to 760mm	bp interval t-t'	yield s (g)	$\frac{s}{(t-t')} \times 100$ value
1	40~50/3	172~190	18	19.9	0.57
2	64~74/7	190~200	10	16.6	0.88
3	80~85/5	210~220	10	4.8	0.25
4	90/5	230	0	1.3	0.85
5	90~100/5	235~240	5	9.0	0.93
6	105/5	250	0	13.3	8.7
7	110~113/5	260	0	16.0	8.3
8	115~120/4	270~280	10	22.5	1.2
9	117~135/5	290~300	10	30.7	1.6
10	155/5	310	0	21.8	11.3
11	170~180/7	320~330	10	18.4	0.93
12	190~205/7	345~360	15	13.5	0.47
13	210~220/7	370~385	15	5.3	0.20

Total of Distillates S=193.1g.

別し、無水 ether で洗い、洗液及溜液は合併し、10% NaOH と乳化しない様に注意しながら振盪し、フタル酸エステルナトリウムを水溶部分に移行させる。水溶部分は ether で洗つた後20%硫酸で酸性となし、フタル酸エステルを析出させ、ether に抽出し、その蒸発残渣に酒精性 KOH (1:3) 20cc を加え、約15分間沸騰させ、加水分解を行つた後、水でうすめ、分離する油を ether で抽出する、この様にしてアルコール性物質 0.3g (0.4%) を得たが今回は精査していない。ether 可溶部分は脱水後蒸発すると主として炭化

原料に対する原油の収得率は乾溜が順調に行われた場合 40~46% 程度である。原油の外に原料に対し約10%の水溶性分を得るが、其比重は $d_{15} 1.05$ で酸性を呈し、酢酸として 0.6% である。乾溜終了後原料に対し 23~25% の炭が残留し、尙乾溜の際多量のガスを発生するが、これについて広田氏は分析を行つているが我々は検査しなかつた。

4 原油の性質及び精製

1) 酸性物質の除去

600g の原油は N-NaOH、次いで水で洗い、酸性部分を除いた後 $CaCl_2$ で脱水乾燥すると中性原油 524g を得る。N-NaOH 液は稀硫酸で酸性とすると Phenol 臭をもつ油 25.5g を得るが今回は精査していない。中性原油は特有の焦臭をもつ黒褐色の油で比重は $d_{17} 0.880$ である。

2) アルコール性物質の除去

Terpenalcohol 類と炭化水素とを分離する爲に Ruzicka, Elze の方法⁽¹¹⁾による処理を行つた。即ち中性原油 70g、無水フタル酸 70g を油浴中で 125° に1時間30分加熱する。冷後未反応のフタル酸を濾

水素類と見做さるべき中性油 53.7g (70.4%) を得た。

3) 中性油の分溜

2) によつて得られた中性油は精溜管を用い減圧減温蒸溜を6回くりかえし最後に第2表の様な13個の溜分に整理した。

この蒸溜に際しては或温度間隔で溜分を区切り、その溜分の量の全溜液量 S に対する百分比を其溜分の蒸溜温度の差をもつて除した値

$$\frac{s \times 100}{(t-t') \times S} = k$$

の大きい処は純粋な溜分であり、例え量の多い溜分であつても温度間隔の大きいものは夾雑溜分と見做し、再溜に際し統合整理を行った(但し $t-t' < 1^\circ$ の場合は1として計算する)。

5 溜分の物理恒数及元素分析値
13個の溜分について比重、屈折率、比旋光度、沃素値、分子量等を測定し元素分析を行った成績は第3表の通りである。

Table 3: Physical and Analytical Data of Final Distillates.

No	bp convert to 760mm	d ₂₀ ⁴	n _D ²⁰	Iodine Value (Average)	[α] _D ²⁰ (ether)	Elemental Analysis*		Molecular Weight
						C%	H%	
1	172~190	0.8324	1.4651		0			
2	190~200	0.8635	1.4808		+1.16	85.85	12.31	
3	210~220	—	—		—			
4	230	—	—	35.3	—			
5	235~240	0.8878	1.5000	53.6	+6.42	88.13	11.65	
6	250	0.8925	1.5018	69.5	+5.83	88.28	11.59	199
7	260	0.8951	1.5073	74.5	+12.29	88.08	11.40	210
8	270~280	0.9098	1.5140	72.4	+12.22	88.52	11.35	
9	290~300	0.9099	1.5156	95.7	+4.12	87.18	11.57	
10	310	0.9138	1.5162	110.0	—	86.53	11.89	
11	320~330	0.9189	1.5169	88.9	+4.12	86.99	12.09	
12	345~360	0.9281	1.5170	96.7	—	86.35	12.09	
13	370~385	0.9565	1.5289	94.4	—	87.35	11.71	

* (C₅H₈)_n C% 88.17, H% 11.84 C₁₅H₂₄=204

これらの結果を要約すると

- (1) 比重 0.8324~0.9565, 屈折率 1.4651~1.5289等は沸点の上昇と共に段階的に増大する。沃素値も概ね増大の傾向を示す。
- (2) 各溜分を径 1.5cm の試験管にとり、白紙をうしろに置いて横から散光下にその色を検するとき、いずれも色相はき(黄)であるが沸点の上昇と共に段階的に明度を減じ、ごくうすいき(黄)から「はいき」を経て「くらいき」に移行する。
- (3) 第5, 6, 7, 8 溜分、bp 235~280° (常圧換算) の元素分析値はテルベン炭化水素の一般式 (C₅H₈)_n に一致するも此間 45° の沸点差に伴う比重及屈折率の漸増的増加のみならず、旋光度の消長が観察され (C₅H₈)_n 式を満足するテルベン炭化水素の混合である事も考えられる。
- (4) これら溜分の示す沸点, 比重, 屈折率は概ね sesquiterpene のそれに概当し、又第 6, 7 溜分について氷点降下法 (benzene 使用) により分子量を測定した結果は C₁₅H₂₄=204 にほぼ一致するし、Vesterberg の記載とも良く一致しているが真に sesquiterpene に族するか否かは更に二重結合其他を測定した上でないと決定出来ない。
- (5) 比旋光度は第 7, 8 溜分で +12.92°~+12.22° (ethyl ether) と極大値を示し、これも Vesterberg と一致する。
- (6) 恒沸点係数 k の第 1 番目の「山」である第 6, 7

溜分 (25)~260°) は (C₅H₈)_n に分析値一致の中心部をなす。尚後述の様に殺虫効果の「山」は第 7 溜分にある。第 10 溜分 (310°) についてはこれだけの材料では何とも言えない。

6 原油及び各溜分の殺虫試験

(1) 試験用乳剤の調製

粉末石ケン 0.5g, ロート油 0.5g を乳鉢中で水 2cc にとかし水浴上に約 80° に加温しながら劇しくかきまぜ、原油又は溜分 10g を滴加し、更に水 3cc を滴加する。このようにして 62.5% の原乳剤を得るが、之を検体に対する倍数濃度に水でうすめて検液とする。

(2) 殺虫試験法

供試昆虫としてアカイエカ (*Culex pipiens* PALLENS) 3~4 令幼虫を用いた。長さ 16cm, 径約 2cm の中型試験管に水をもつて乳剤を倍数濃度にうすめた検液 10cc を入れ、アカイエカ幼虫 10 匹を放ち、25° フラン器内に放置し 24 時間後にその生死を観察し、死虫数の全幼虫に対する百分率をもつて殺虫率とした。この場合蛹化した幼虫は除外して行つた。供試したアカイエカ幼虫は主として実験室内で代々飼育したものである。

殺虫試験はこのように極めて簡単なものであるが今回の実験では各溜分間で有望部分を区別するのが目的であり、各種昆虫、条件に於ける有効稀釈濃度の正確な表示については更に検討の後別の機会に報告したい。尚第 4 表, 第 5 表中対照は乳化剤のみをそれぞれ相当

濃度に稀釈したものについての成績である。

原油、中性油及び最終溜分の殺虫試験成績はそれぞれ第4表及び第5表の通りである。

(3) 殺虫試験成績

Table 4: Insecticidal Activity of Birchtar Oil and its Neutral Part to *Culex pipiens* PALLENS Larvae. (Mortality at 25°, after 24 hrs.)

Dilute to 1: Substance	10 ³	3×10 ³	10 ⁴	3×10 ⁴	10 ⁵	3×10 ⁵	10 ⁶
Birchtar Oil	100	100	100	70	10	0	0
Its Neutral Part	100	100	100	40	20	0	0
Control	0	0	0	0	0	0	0

Table 5: Insecticidal Activity of Final Distillates to *Culex pipiens* PALLENS Larvae. (Mortality at 25°, after 24 hrs.)

Dilute to 1: bp/(760)	100×2 ⁶	100×2 ⁷	100×2 ⁸	100×2 ⁹	100×2 ¹⁰	100×2 ¹¹	Active Ratio to Phenol *
172~190	70	0	0	0	0	0	1.6
190~200	100	100	50	0	0	0	4.9
210~220	100	100	44	0	0	0	4.6
230	100	100	57	0	0	0	5.3
235~240	100	100	57	13	0	0	5.7
250	100	100	70	22	0	0	6.5
260	100	100	100	100	0	0	13.9
270	100	90	99	21	0	0	6.5
270~280	100	100	100	44	50	0	13.9
280	100	100	80	67	44	0	14.9
290~300	100	100	100	70	0	0	12.9
310	100	100	100	60	20	0	5.7
Control	0	0	0	0	0	0	

* Reciprocal number of concentration ratio to phenol which shows LD₅₀ in same condition.

即ち原油は10000倍稀釈で完全致死、中性油も大体同様である。

各溜分の完全致死濃度は呈示の実験例では No.7 (260°) で 100×2⁹=51200倍、No.8 (280°), No.9 (290~300°), No.10 (310°) の各溜分で 100×2⁸ = 25600倍である。

又別に phenol の倍数稀釈液を同条件で対照にとって LD₅₀を示す検体の稀釈倍数との比をとつて見ると No.7.8 は 13.9~14.9, No.9 は 13~15 の如くこれらの溜分は phenol に対し 13~15 倍程度の殺虫効果を示す。

尚他の実験例については同一検体について、LD₅₀を示す稀釈倍数は上例の約4倍を示すものもあつたが此の差は昆虫の個体抵抗差に基因すると考えられる。

尚第2図に示す如く蒸溜、調製を別個に行つた検体について別個に行つた殺虫試験の成績に於いても殺虫効果の「山」は 260° 及 280° に現れ、此間 270° 溜分でその「谷」が認められるに於いては、蒸溜状態各種の物理恒数及び分析値等を以てしては、270° 溜分

の特殊性を指摘し得なかつた。此点に関しては尙精査

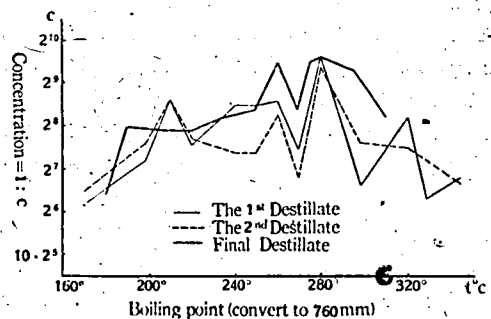


Fig: 2 Curve of LD₅₀ to *Culex pipiens* PALLENS larvae. Boilingpoint-Concentration

を必要とすると思ふ。

本研究の実施に當つて終始御鞭達御指導をいただいた恩師朝比奈先生、近藤所長、殺虫試験に關し御指導御便宜いただいた東京大学伝染病研究所第六研究部佐々木助教授、元素分析を御願ひした同第七研究部鈴木、入

江兩氏、屈折率測定に御指導御便宜をいただいた東京大学薬学部柴田教授及三橋学上、旋光度測定に協力いただいた当所微量有機試験部大橋技官に深甚の感謝をさしげる。

尙本研究に要した費用の一部は文部省試験研究費を以て当てた、併せて謝意を表する。

文 献

- (1) 広田晃三: 工業化学会誌, 47, 922 (1944).
- (2) Helv. 23, 1311, 1317 (1940).
- (3) // 15, 1496 (1932).
- (4) // 15, 431 (1932).
- (5) // 15, 453 (1932).
- (6) // 17, 426 (1934).
- (7) // 22, 1524 (1930).
- (8) // 27, 1835 (1944).
- (9) // 19, 1291 (1936).
- (10) Vesterberg, Nydahl: Svesk Kem Tid 30 117 (1927); C 1927, II, 1103.
- (11) Klein: Handbuch d. Pflanzenanalyse. II, III/1, Ätherische Öle p469; Ruzicka et: Helv. 7, 266 (1924); Elze: Riechstoff industrie. 3, 175 (1928).

Résumé

1) Preparation and properties.

The birch tar-oil was obtained by drydistillation of bark of *Betula TAUBSHII* KOIDZ (*S-hirakanba*), which was distilled most actively at 330-350°, and its yield is 40-46% (see Table 1) 600g of tar-oil was separated to an acidic part (25.5g) and a neutral tar-oil (524g) by washing with N-NaOH solution.

The colour of neutral tar-oil is dark brown, its specific gravity is 0.880 (17°) and has a characteristic burn odour.

Neutral tar-oil was heated with phthalic acid anhydride at 125° in oil bath, 0.4% of alcoholic substance was separated from neutral oil that will be considered hydrocarbon mixture (76%).

The hydrocarbon mixture was separated to 13 fractions after repeated distillation under

vacuum (see Table 2).

To each of 13 fractions were determined specific gravity, refractive index, specific rotation, iodine value, molecular weight and C, H% by elemental analysis (see Table 3).

Thus obtained are:

(1) Specific gravity and refractive index increase with rise of boiling point.

(2) Colour of each fractions belong to yellow, but their dark tone increase with rise of boiling point.

(3) Analytical data of Frac. 5, 6, 7, 8 (bp 233-230°) correspond to general formulae of terpene as (C₅H₈)_n.

(4) Boiling point, specific gravity, refractive index and molecular weight (only No.6,7) of those fractions generally correspond to those of sesquiterpene, and accord with description of Vesterberg⁽¹⁰⁾.

2) Insecticidal action.

62.5% oil emulsion was prepared from 10g tar-oil or its distillates, 0.5g of soap, 0.5g of resin oil and 5cc of water, it was diluted with water to adequate concentration. The insecticidal activity of each test solutions were examined by 4-3 instar larvae of *Culex pipiens* PALLENS (mortality at 25° after 24 hours. 10 larvae were used in each test solutions).

Thus obtained are:

Tar-oil and neutral oil show 100% mortality with 1:10000 concentration.

LD₁₀₀ of each fractions are recorded in Table 4,5.

The most active fraction is No.7 (1:51200), next No. 8,9,10 (1:25600). No. 7, 8 fractions have 14-15 times toxicity when compared with phenol under same conditions.

LD₅₀ of each fractions to larvae of *Culex pipiens* PALLENS are showed in Fig. 2.

防 虫 科 学 15—III 正 誤 表

頁	個 所	誤	正	頁	個 所	誤	正
123	左19行目	Trev. n	Treva n	128	Table 3, 1欄	Exposu e	Exposure
124	Table	mort lity	mortality	//	// 3欄	Reg ession	Regression
//	//	C ncentrtion	Concentration	129	右8行目	Concent ation	Concentration
127	脚 註	(Absorpti n)	(Absorption)	//	Table 4.	.w ich	which
//	//	(Sorpt on)	(Sorption)	133	右24行目	Comput d	Computed