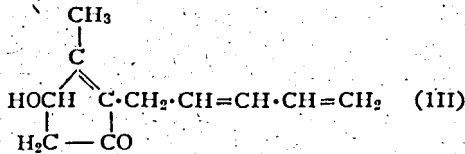
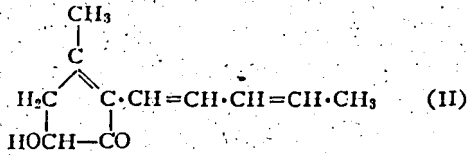
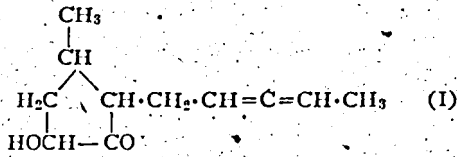


Studies on the Synthetic Pyrethrins. II. Synthesis of Cinerolone-homologues.

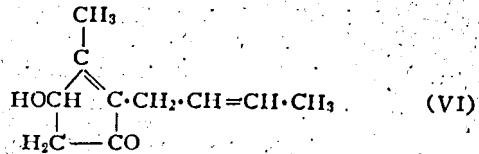
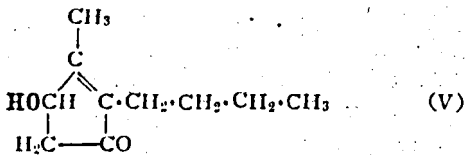
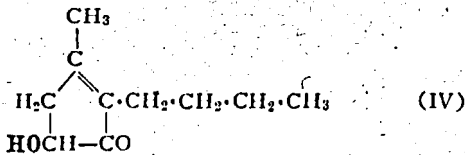
Yoshio KATSUDA, Yuzo INOUE, Akira NISHIMURA, Kōtarō KITAGAWA, Terumi SHINOBARA, Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received May 29, 1951. *Botyu Kagaku* 16, 115 (with English résumé p. 119).

20. 合成ピレトリンに関する研究\* 第二報 Cinerolone 同族体の合成。勝田純郎, 井上雄三, 西村昭, 北川洗太郎, 篠原照巳, 大野稔(京都大学化学研究所武居研究室) 26.5.29受理

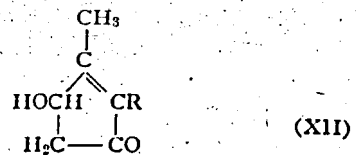
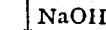
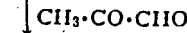
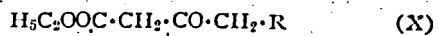
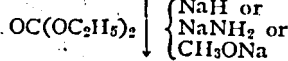
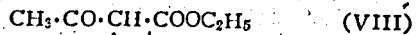
除蟲菊の殺虫成分 pyrethrins の alcohol 成分である pyrethrolone は1924年 Staudinger, Ruzicka<sup>(1)</sup> に依り始めて(I)の構造式が出され, 次で1936年 La Forge<sup>(2)</sup> は核内に不飽和結合を有つ(II)を提案し, 1947年に更に(III)に補正した。



又 nitromethane 抽出に依り高純度 pyrethrins が得られ, cinerolone<sup>(3)</sup> (VI)が発見された。La Forge 等は側鎖の不飽和部分を水添した dihydro-cinerolone(IV)を造り一方合成により同一構造の物質を得てその semicarbazone を比較し, 天然物からものは mp185°, 合成物からものは mp169° を示し dihydrocinerolone の構造は(IV)でない事が明となり, 4位に hydroxy 基がある事を推定<sup>(4)</sup>し合成に依り dihydro-cinerolone (V)の構造を決定し同時に cinerolone (VI)及び数種類の類縁化合物を合成した<sup>(5)</sup>。



その後 Harper 等<sup>(6)</sup> も数種類の cinerolone-homologues を合成してゐる。著者等は側鎖に methyl, ethyl, propyl, butyl, allyl, methallyl 及び methyl butenyl 基を有する cinerolone-homologues を合成し特に methyl, ethyl 及び propyl の三種の cinerolone は現在迄合成されて居らず, 而も之等を第一菊酸と ester 化した三種の新合成 pyrethrin 類は今日までに知られて居ないものである。合成法の大要は次の如くである。

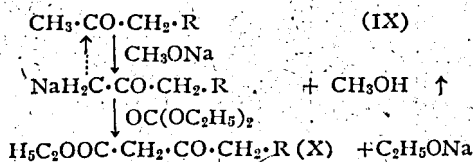


- $$\text{R} = \begin{cases} \text{a. } -\text{CH}_3 \\ \text{b. } -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{c. } -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{d. } -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{e. } -\text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{f. } -\text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{g. } -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{cases}$$

\* 昭和26年5月4日, 日本農藝化学大会で報告した。

即ち ethyl acetoacetate に sodium methoxide を

作用させ、これに alkyl halide 又は alkenyl halide を作用させて ethyl  $\alpha$ -alkyl (alkenyl) acetoacetate (VIII)を得、之を10~20% KOH 溶液で鹼化し硫酸を加へて加温すると脱炭酸を起し、methyl alkyl (alkenyl) ketone(IX)を得る。之に sodium hydride 或は sodium amide 又は sodium methoxide を縮合剤として ethyl carbonate を作用させ carbethoxylation を行ひ  $\beta$ -keto-ester(X)を得る。之を20% KOH 又は NaOH で鹼化し稀硫酸で pH8.5 に調整し、又別に acetone の selenium dioxide 酸化により得られた pyruvaldehyde を pH 8.5 に調整し兩者を 25° に数時間保つと hydroxydiketone (XI) が油状物となつて得られる。之は不安定な物質で酸化され易く、従つて単離せずに NaOH(5~10%) 液中で酸化防止剤として hydroquinone を加へて窒素気流中で2~3時間振盪して cyclopentenolone 即ち cinerolone-homologues (XII) を得た。本合成に於て(IX)→(X)の過程、即ち methyl alkyl (alkenyl) ketone の carbethoxylation は最も重要な点であり、且つ有機合成化学の興味深い問題である。LaForge 等<sup>(6)</sup>は縮合剤に sodium hydride を用ひて77%の收量で  $\beta$ -keto-ester を得、Harper 等<sup>(6)</sup>は sodium ethoxide を用ひて57%の收量で  $\beta$ -keto-ester を合成してゐる。更に最近 F. W. Swammer 及び C. R. Hauser 等<sup>(7)</sup>は ketone 及び ester の carbethoxylation に sodium hydride を縮合剤に用ひて好結果を得てゐるが、sodium hydride は製造及び取扱が困難であり、且危険を伴ふ事から米国に於ても未だ実験室で小規模に使用されてゐるに過ぎない状態である。著者等は metallic-Na, sodium hydride, sodium amide 及び sodium methoxide 等を縮合剤として carbethoxylation の比較研究を行ひ、特に sodium methoxide で好結果を得た。sodium methoxide を縮合剤として使用する場合の反応機構は、R-acetone (IX) に sodium methoxide が作用して一分子の methanol を生じるが、之が存在すると反応は進まず再び R-acetone に戻る。このため生成する methanol を順次減圧により取り出し、次で ethylcarbonate が働いて  $\beta$ -keto-ester (X) を生じるのである。



実 験

Methyl alkyl (alkenyl) ketone (IX) の合成。

LaForge 等及び Harper 等は (IX) の合成に於て中間生成物として ethyl  $\alpha$ -alkyl (alkenyl) acetoacetate (VIII) を単離してゐるが著者等は (VIII) を直接鹼化して (IX) を得た。

Methylpropyl ketone (ethyl acetone) (IXb) の合成。

3L 容の三頸フラスコに点滴ロート、逆流冷却器及び攪拌器を装置し、methanol 250g (7.8mol) を容れ Na 35g (1.5mol) を順次加へる。反応後常温に冷却し ethyl acetoacetate 215g (1.5mol) を点滴ロートから加へる。2時間攪拌後 ethyl bromide 164g (1.5mol) を滴下し浴温を徐々に上げると NaBr が析出し始める。4時間逆流加熱して反応を完結させた後 methanol を回収する。残留物は淡褐色液状で多量の NaBr を含む。冷却後 KOH 100g, 水 500cc を加へ水冷しつゝ 2時間攪拌後一夜放置し鹼化を行ふ。未鹼化物を分液し去り、鹼化物に稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100g, 水 200cc) を加へ徐々に加温すると盛に発泡、脱炭酸を始める。未鹼化物は同様にして再び鹼化し、次で脱炭酸を行ひ ether 抽出して bp. 101~103° の ethylacetone 84g (ethyl bromide に対し 65%) を得た。

2,4-Dinitrophenylhydrazone, mp 146° (methanol)

subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
-3.867	7.075	1.712	49.89	4.95
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (M=266)			49.60	5.30

Semicarbazone, mp 105~107° (petroleumether)

subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.792	7.035	3.075	50.59	9.07
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub> (M=143):			50.31	9.15

5-Hexene-2-one (allyl acetone) (IXe) の合成。

(IXb) と全く同様にして行ひ、ethyl acetoacetate 143g (1.1mol), Na 23g (1.0mol), methanol 200 cc (4.8 mol), allyl bromide 116g (0.95mol) から bp. 127°~132° の allyl acetone 73.5g (allyl bromide に対し 78%) を得た。

2,4-Dinitrophenylhydrazone, mp 105° (methanol)

subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
4.521	8.557	1.952	51.61	4.83
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (M=278)			51.80	5.07

Semicarbazone, mp. 95° (petroleum ether)

subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.359	6.672	2.442	54.17	8.14
C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub> (M=155):			54.19	8.45

5-Methyl-5-hexene-2-one (methallyl acetone)

(IXf) の合成。

第一報の方法に依り得られた methallyl chloride を使用し (IXe) と全く同様にして行ひ、ethylacetate 143g (1.1 mol), Na23g (1.0 mol), methanol 200 cc (4.8mol), methallyl chloride 90.5g (1.0mol) から bp150° の methallyl acetone 81.7g (methallyl chloride に対し73%)を得た。

2,4-Dinitrophenylhydrazone, mp 106°~107° (methanol)

subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.458	6.820	1.678	53.78	5.43
C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (M=292) 53.39 5.52				

6-Methyl-6-heptene-2-one (methylbutenyl acetone) (IXg) の合成。

(IXb) の方法を行はず citral<sup>®</sup>を K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で加水分解し、又は cineol<sup>®</sup>を KMnO<sub>4</sub> で酸化して得られた cineolic acid を無水醋酸で処理して cineolic anhydride を得、之を加熱分解して bp 171°~173° の methylbutenyl acetone を得た。

2,4-Dinitrophenylhydrazone, mp 86°

subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
4.224	8.500	2.138	54.88	5.66
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (M=306) 54.90 5.92				

β-Keto-ester の合成

前述の如く sodium hydride は ketone の carbethoxylation に最も優れた縮合剤であるが著者等は種々の縮合剤を用ひて実験を繰返し sodium methoxide を用ひて sodium hydride に勝る好結果を得た。

carbethoxylation of allyl acetone

	solvent	yields%	2,4-dinitrophenyl-hydr-azone mp
Na	ether	35	74
NaNH <sub>2</sub>	ether	50	74
NaH*	ether	77~79	74
CH <sub>3</sub> ONa	ethylcarbo-nate	87~89	75

以上4種類の縮合剤を用ひて得られた3-oxo-heptenoate (Xe) の 2,4-dinitrophenylhydrazone は元素分析及び混融試験の結果同一物なる事を確認した。

3-Oxo-6-heptenoate (Xe) の合成。

1 L 容三頸フラスコに点滴ロータ、逆流冷却器を附し冷却器の上端は温度計、曲管を越え蛇管冷却器の上端に連結する。蛇管冷却器の下端に円底フラスコを附

\* NaHは U. S. A. National Cancer Institute の W. S. Fones 氏から寄贈を受けたもので茲に謝意を表する。

し/ マノメーター、真空ポンプに連結する。三頸フラスコの中央の口にはガラス製攪拌棒を rubber sleeve で取付ける。toluene 又は xylene 中に熔融振盪して粉状とした Na13g (0.57mol) を三頸フラスコに溶し、absolute ether 200cc で蔽ひ、methanol 30cc (0.7 mol) を徐々に滴下し湯浴で ether が適度に還流する様に加温する。5~6 時間反応させた後 ether 及び methanol を完全に回収し ethyl carbonate (1.38mol) を一時に sodium methoxide の上加へ油浴を 90° に加温しつつ同時に反応内容を 100mm の減圧に保ち、攪拌しつつ点滴ロータから 5-hexene-2-one (IXe) 45g (0.46mol) を ethyl carbonate 54g (0.46 mol) に溶解したものを 3 時間要して徐々に滴下し、"take off" を通じて生成 methanol と ethyl carbonate を回収する。滴下終了後引き続き 30 分間加熱、攪拌を続け、徐々に減圧度を上げて残存する ethyl carbonate を全く回収し氷と醋酸で内容物を分解する。分解と同時に淡褐色油状物が上層に浮く。食塩飽和後、ether 抽出を行ひ、ether 溶液は飽和重曹水、飽和食塩水で洗ひ無水芒硝で脱水後、ether を回収する。尚含有する ethyl carbonate を全く回収するため分溜管 (20cm) を附し 4mm の減圧で 90° 迄加温して溜出物の全くなきに到らしむ。粗収量 74g。之を減圧精溜し bp 80~82° / 2mm の溜分 68~69.5g (allyl acetone に対し 87~89%) を得た。尚 allyl acetone 1 mol に対し ethyl carbonate 4 mol を使用した場合が収量最もよく、11 つ ethyl carbonate は "take off" を通じて理論量の 90% 回収し得る。

2,4-Dinitrophenylhydrazone, mp 75° (methanol)

subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
4.468	8.446	1.941	51.55	4.89
C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> (M=350) 51.40 5.18				

3-Oxo-pentanoate (Xa) の合成。

(Xe) と全く同様であるが methyl acetone (bp 80°) の沸点が低く methanol との沸点差小なるため反応内容物を 120 mm の減圧で油浴温 70~75° で反応せしめ bp 77~79° / 11mm の溜分を得た (収率 methyl acetone に対し 50%)。

3-Oxo-hexanoate (Xb) の合成。

(Xe) と全く同様に methyl-n-propylketone (ethyl acetone) を用ひて 100mm の減圧で油浴温を 70~75° に保ち反応せしめ、bp 83~85° / 9mm の溜分を ethyl acetone に対し 70% の収率で得た。

3-Oxo-heptanoate (Xc) の合成。

(Xe) と全く同様に n-propyl acetone を用ひて反応内容を 100mm の減圧で油浴温を 90° に保ち bp 83

~84°/5mm の溜分をn-propyl acetone に対し80%の收率で得た。

3-Oxo-octanoate(Xd)の合成。

(Xe)と全く同様にn-butyl acetone を用ひて 100 mm の減圧で油浴温を90~95°に保ち反応せしめ, bp 124~125°/15mm. の溜分を n-butyl acetone に対し82%の收率で得た。

6-Methyl-3-oxo-6-heptenoate(Xf)の合成。

(Xe)と全く同様に methallyl acetone を用ひて 100mm の減圧で油浴温を 90° に保ち反応せしめ, bp 118~120°/14 mm の溜分を methallyl acetone に対し76%の收率で得た。

7-Methyl-3-oxo-7-octenoate (Xg)の合成。

(Xe)と全く同様に methylbutenyl acetone を用ひて 100mm の減圧で油浴温を 85~90°に保ち反応せしめ, bp 135~136°/15mm の溜分を methylbutenyl acetone に対し 80%の收率で得た。

Cyclopentenolone (XII)の合成。

前述の如く 2-hydroxy-1,4-diketone (XI)は極めて酸化されやすく不安定なため著者等は(X)→(XII)の合成過程に於て中間生成物として(XI)を單離せず直ちに閉環反応を行つた。

2-Allyl-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(XIIe)の合成。

3-Oxo-6-heptenoate(Xe)50g (0.20 mol) を15% NaOH 100g で2日間鹼化し, 未鹼化物を ether で除き(未鹼化物 3g) 鹼化物は稀硫酸で pH を約 8.5 に調整する。この際 KOH で同様に鹼化し, 鹼化物に炭酸瓦斯を飽和させて pH8.5 に調整する方法も便利である。別に Riley 及び Morley 等<sup>(10)</sup>の方法に依り得られた pyruvaldehyde(70% assay) 47g (0.64 mol)を1% NaOH で pH 8.5 に調整し兩者を25°に 1~2日保つと3-hydroxy-8-nonene-2,5-dione (XI-e)が油状物となり分離して来る。NaOH4~5gを加へ酸化防止剤として hydroquinone を少量加へて数時間振盪し閉環反応を行ふ。塩酸酸性とし食塩飽和後 ether 抽出し, ether 溶液は飽和食塩水で洗滌し減圧精溜し bp110~118°/0.9mm の溜分 16.8g(3-oxo-heptenoate に対し40%)を得た。

3,5-Dinitrobenzoate, mp127~128° (methanol)				
subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.882	7.904	1.420	55.52	4.09
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (M=346)			55.47	4.07

2-Methyl-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(XIIa)の合成。

3-oxo-pentanoate (Xa) 30g (0.21 mol) を15% KOH 100g で3日間鹼化し未鹼化物(4.5g)を除き pyruvaldehyde(50% assay) 36g(0.25mol)を加へ

て同様に処理し bp 126~128°/1.8mm の溜分 7.6g (3-oxo-pentanoate に対し34%)を得た。

3,5-Dinitrobenzoate, mp 103~105°(ethanol)				
subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
4.646	8.948	1.615	52.52	3.89
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (M=320)			52.48	3.78

2-Ethyl-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one (XII b) の合成。

3-Oxo-hexanoate (Xb) 25.3g (0.16mol)を15% KOH 70g で2日間鹼化し未鹼化物(2g)を除き pyruvaldehyde (50% assay) 28.8g(0.2 mol)を加へて同様に処理し bp 107~110°/0.7mmの溜分 7.6g(3-oxo-hexanoate に対し37%)を得た。

3,5-Dinitrobenzoate, mp 125~126°(methanol)				
subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.648	7.239	1.297	54.11	3.93
C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (M=334)			53.89	4.22

2-Propyl-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(XIIc)の合成。

3-Oxo-heptanoate (Xc) 45g (0.26mol) を18% KOH 90g で3日間鹼化し未鹼化物(5.5g)を除き pyruvaldehyde (50% assay) 4.46g (0.31mol) を加へて同様に処理し bp 108~110°/0.5mm の溜分 13g (3-oxo-heptanoate に対し37%)を得た。

3,5-Dinitrobenzoate, mp 113~114°(ethanol)				
subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.345	6.774	1.397	55.22	4.67
C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (M=348)			55.15	4.63

2-Butyl-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(XII d)の合成。

3-Oxo-octanoate(Xd)30g(0.16mol)を20% KOH 50g で3日間鹼化し未鹼化物(4g)を除き pyruvaldehyde (50% assay) 27.4g (0.19mol)を加へて同様に処理し bp 114~118°/0.3mm の溜分 8.9g (3-oxo-octanoate に対し38%)を得た。

3,5-Dinitrobenzoate, mp 112°(ethanol)				
subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
4.010	8.292	1.807	56.39	5.04
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (M=362)			56.32	5.01

2-Methallyl-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one (XII f) の合成。

6-Methyl-3-oxo-6-heptenoate (Xf) 40g (0.22 mol) を15% KOH 100g で3日間鹼化し未鹼化物(3g)を除き pyruvaldehyde(50% assay)41.8g (0.29mol)を加へて同様に処理し, bp 130~138°/0.5mm の溜分13g (6-methyl-3-oxo-6-heptenoate に対し39%)を得た。

3,5-Dinitrobenzoate, mp107~108°(ethanol)

subst(mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
4.427	9.189	1.802	56.60	4.55
C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (M=360)			56.64	4.48

2-Methylbutenyl-4-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one(XIIg)の合成。

7-Methyl-3-oxo-7-octenoate (Xg) 26g (0.18 mol) を20% KOH 50g で3日間鹼化し未鹼化物(14g)を除き pyruvaldehyde (50% assay) 13g (0.09 mol)を加へて同様に処理し bp 118~120°/0.4 mm の溜分 4.5g(7-methyl-3-oxo-7-octenoate に対し 41.3%)を得た。

3,5-Dinitrobenzoate, mp 149~150°(ethanol)				
subst mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	H <sub>2</sub> O(mg)	C(%)	H(%)
3.494	7.388	1.599	57.66	4.83
C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (M=274)			57.73	4.84

本研究は武居教授御指導の下に行つたもので深甚の謝意を表す。猶研究費の一部は農林省農事改良局委託研究費及び文部省科学研究費に仰いだ。

Résumé.

The conclusions obtained by Staudinger in 1924, were much revised in detail by LaForge et al, who found the presence of cinerins in the pyrethrum flowers and determined these chemical structures. Concerning with it, the synthesis of cinerolone-homologues has been attained by LaForge and Harper. The present authors have synthesized a few kinds of cinerolone-homologues.

Synthetic procedures at every stage have been

en far simplified and the yields have been much improved. For instance, we have obtained better results in carboethoxylation of ketones by using the sodium methoxide under reduced pressure as the condensing agent than sodium hydride. The isolation of the  $\alpha$ -substituted ethyl acetoacetate in pure condition should be avoided to raise the yield. The substituted acetone and the esters of 3-oxo-alkenoic acid were, however, purified by distillation. It has been found advantageous not to distill the hydroxydiketones before cyclization. These compounds are very subject to oxidation, especially in the presence of alkali and should be protected during cyclization by excluding contact with air as much as possible.

文 献

- (1) Staudinger, Ruzicka; Helv. 7, 212(1924).
- (2) LaForge; J. A. C. S. 58, 1777, 1936.
- (3) LaForge; J. Org. Chem. 10, 144(1945).
- (4) LaForge; J. A. C. S. 69, 186, (1947).
- (5) LaForge; J. A. C. S. 71, 1517(1949).
- (6) Harper; J. Chem. Soc. 1950. 3552
- (7) Swammer, Hauser; J. A. C. S. 72, 1352(1950).
- (8) Verley; C. 1919, 922
- (9) Masao Ono; Botyu Kagaku, 15, 167. (1950)
- (10) Riley, Morley; J. Chem. Soc. 1932. 1875

On the Change of the Relation between Exposure Time and Mortality and the Change of Temperature Coefficients of the Azuki Bean Weevil under the Exposure of Various High Temperatures. Masao Kiyoku (Biological Institute, Kyoto Liberal Arts College) Received June 6, 1951. Botyu-Kagaku 16, 119, 1951 (with English résumé 129)

21. アズキゾウムシ *Callosobruchus Chinensis* L. の高温死亡率と接触時間との関係の変化及び熱作用の温度係数の変化に就て 清久正夫(京都学藝大学生物学教室) 26. 6.

6 受理

著者<sup>(1)</sup>は先にアズキゾウムシ *Callosobruchus chinensis* L. 成虫の雄のみについて高温致死の実験を行った。その場合高温にさらした時間と死亡率との関係を示す曲線の形が温度の相違に依り規則性を持つて徐々に変化を示して居る事実を認めた。この曲線は大體S字状をなすがこれに Bliss<sup>(2)</sup>の Probit 法の適用を試みると、凡ての実験成績については其の儘では適用出来ないことが多いことを知つた。適用出来なかつたものに対しては假に Bliss (1939)<sup>(3)</sup>の joint act-

ion の考へ方が成立つとして、時間死亡率曲線の回帰曲線を2本の直線に分けて計算し、凡ての成績に涉つて一応中央致死時間 (M. L. T) 及び標準偏差 (S) を算出した。さらに之等と各温度との関係を2本の直線で示す時、Y を M. L. T または S とし、X を温度とすればこの曲線が  $y = \frac{a}{x^b}$  に適合することを認めた。又この2曲線の交点を計算すると M. L. T のものも S のものも概ね 40°C 附近となり、その式の係数 b の値が 3~4 倍の差を持つことを知つた。これより予備試