

5. 笠原安夫, 1950. 2,4-D による水田雑草防除試験 (第2報). 農業及園藝, 25
6. 中島稔, 樋口幹, 宗野重徳, 松浦彰, 1950. BHC 無効成分の利用に関する研究. 防虫科学, 15
7. R.L. Lovvorn, 1951. Weed men for the future. Proceedings of the fifth annual meeting in the Northeastern Weed Control Conference.
8. 植木邦和, 1950. 2,4,5-Tによる水田雑草防除試験 (予報). 防虫科学, 15

Résumé

1. A study controlling weeds on paddy field was made using 2,4,5-T, which was produced by the matters other than γ isomer contained in the insecticide BHC.

2. Applying over 60gr. of 2,4,5-T per tan (9 m²), the same controlling effect was observed compared with the case treated with 2,4-D: Japanese barnyard millet (*Panicum Crusgalli*

L, var. submuticum Mey.), however, survives in plots treated with 2,4,5-T as well as in those treated by 2,4,-D.

3. Applying less than 10 g. of 2,4,5-T per tan, chemical injury is hardly observed, the growth being normal.

4. The yields of plots treated with 2,4,5-T are not less than those of plots treated with 2,4-D and those of the ordinary plots weeded twice by hand.

5. In the practical case 60g~70 gr. of 2,4,5-T should be applied per tan at about three weeks after the rice-transplantation. It is requested however to cultivate and weed instrumentally twice and moreove to draw off by hand the Japanese barnyard millet prior to the application of 2,4,5-T.

Studies on Synergist for Insecticides III. On the Colorimetric Determination of Egonol. Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University) Received May 26, 1951 *Botyu-Kagaku* 16, 99, 1951 (with English résumé 102)

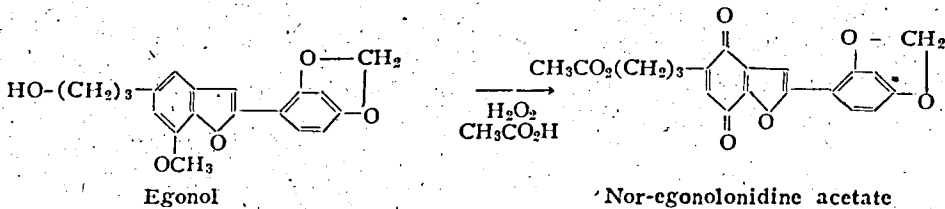
15. 農薬の共力剤に関する研究 (第3報) エゴノールの比色定量法に就て 松原弘道 (岐阜大学農学部農薬化学教室) 26.5.26受理

前報¹⁾に於て著者はエゴノール及びエゴ油がピレトリンに対し優秀な共力効果を有する事を報告したが、更にエゴ油からエゴノールを濃厚な状態で抽出する研究を進めるに當つて先づエゴノールの定量法を確立する事が必要となつたので、其の定量法に就て研究し一新比色定量法を考案したので此處に報告する。

実 験

I. 呈色原理

川合氏により発見せられたエゴノール反応とはエゴノールを醋酸に溶解し之に H₂O₂ を加へ加熱酸化する時は紫紅色を呈する反応を云うもので、此の場合次式



エゴノールの定量法としては川合氏により発見せられたエゴノール反応²⁾、並にアセチルエゴノールのブロム化反応³⁾ を利用する方法、70%硫酸加熱処理の場合の呈色反応(紫色)、或は Orcine-H₂SO₄ 反応の如き Methylene dioxy group の特有反応を利用する方法等が考へられるが、予備的試験の結果第一法以外は少しく難点を有する事が解つたので、此處ではエゴノール反応を利用する比色定量法に就て研究を行つた。

の如く Nor-egonolonidine acetate を生ずると云ふ。⁴⁾

川合氏等によれば純粋な本呈色物質の收量はアセチルエゴノールに対し平均11%、最高14% (エゴノールに対しては15.8%に相当する) であり、著者の研究した最適比色定量条件ではエゴノールに対して15.9%となり其の数字がよく一致するのを認めた。

II. 試 薬

1. 35% H₂O₂。市販の化学用純品を其の儘用ひる。

H₂O₂ 含量は30%のものでもよいがなるべく濃厚のものの方がよい。

2. 精製醋酸。市販醋酸に無水クロム酸を加へ蒸溜精製したもの。

3. 標準溶液。

a. 標準エゴノール溶液

エゴ油不純化物から分離した粗エゴノール (mp 113°) をメタノールから一回、エーテルから一回更にメタノールから一回再結すれば mp 117.0~118.0° の純エゴノールを得る。此の結晶 100 mg を精製醋酸 100cc 中に溶解する。

b. 標準 Nor-egonolonidine acetate 溶液

Nor-egonolonidine acetate 結晶 15.9mg を精製醋酸 100cc に溶解する。本溶液は紫紅色を呈し前項の標準エゴノール溶液を定量条件で H₂O₂ を用ひ酸化した場合の呈色に全く等しいものである。此の呈色は極めて安定で冷蔵所ならば 5 日後でも全く呈色度の変化はない。

c. 代用標準溶液

前項 a, b, 両標準溶液の代用としては次の混合液が適當である。

KMnO₄ 溶液 (10.96mg/100cc) 5.00 cc +
K₂Cr₂O₇ 溶液 (243.23mg/100cc) 2.64 cc +
Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶液 (4796.62mg/100cc) 1.00cc

本代用標準溶液は混合調製後約 5 時間は安定であるが、それ以上に互る時は色調に変化を生ずる故、其の都度原液を混合調製すべきである。尙本代用標準溶液を用ひ比色定量する場合は其の液層は 3~10 mm の範囲の厚さが適當で、其れ以上の場合は誤差を生ずる。

III. 定量法

エゴノールの 50~200 mg を含有する試料を精製醋酸 100 cc に溶解し、若し不溶物があれば濾別し、此の溶液から比色管容積に相当する試液一定量を小型試験管に採り、此の試液の 10% 容に相当する 35% H₂O₂ を添加混合し、此の試験管を 80° の重湯煎中に正確に 15 分間加熱し直ちに冷水で冷し、発現した紫紅色を直ちに Duboscq 比色計で白色光を用ひ標準色と比色する。尙此の呈色は時間と共に極僅かに褪色する傾向を有するから、標準色として安定な Nor-egonolonidine acetate 或は代用標準溶液を用ふるより標準エゴノール溶液に其の 10% 容の 35% H₂O₂ を添加、前記同様に処理して発現した色調を標準色として用ひた方がよい。

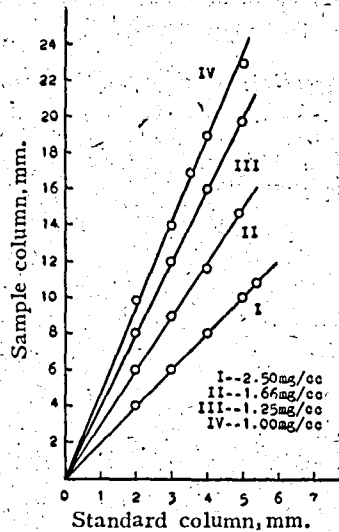
又エゴ油不純化物の如くエゴノール以外の不純化物の含有量が比較的多く又幾分呈色する場合は測定誤差が多く正確な結果を与へないから此の場合は標準エゴノール溶液調製の際用ひる精製醋酸の代りにエゴノールのみを活性炭により酸化除去した試料溶液を用ふる

とよい。活性炭による有機化合物の酸化の例⁽⁹⁾ は多く報告せられてゐるが、著者はエゴノールも亦活性炭で酸化せられるのを見出した。即ち不純物を多く含有し呈色したエゴノール含有試料を一定量の精製醋酸に溶解し、これから一定量の試液を三角フラスコに採り、之に液量の 5~10% 量の活性炭を加へ 80° の重湯煎中で時々攪拌し乍ら 15 分処理すればエゴノールは酸化され活性炭に吸着せられる故これを濾別し、此の濾液 100 cc 中にエゴノール結晶 100mg を溶解して標準溶液として前記の活性炭を添加処理しない試液と共に H₂O₂ にて酸化して比色定量する。

IV. 標準曲線

1cc 中に 5mg のエゴノールを含有する醋酸溶液を標準溶液とし此の標準溶液の 1/2, 1/3, 1/4 及び 1/5 の濃度を有する試料溶液を調製し上述の比色定量条件により呈色せしめ、標準及び試料溶液を Duboscq 比色計の観測管に入れ、両液柱間に於ける液層の厚さ (mm) の關係を求めた。其の結果は第 1 図に示した通りで、標準柱と標準溶液の濃度の積は試料柱と試料溶液の

Fig. 1. Standard Graph 濃度の積に常に



相等しくて、Lambert-Beer の法則によく従つてゐる事が解る。尙この図から標準液が 1cc 中 5mg のエゴノールを含有する濃度の場合には比較すべき両液の濃度の比は 1:4 以内が安全である事が示されてゐる。又別に試

験した結果によれば標準溶液が 1cc 中エゴノールの 1mg を含有する濃度の場合には試料液中のエゴノールの濃度は其の 1/2~2.0 倍の範囲が最も正確な結果を与へる。

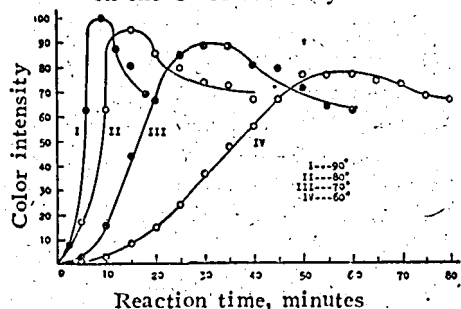
V. 呈色度に及ぼす温度及時間の影響

1cc 中に 5mg のエゴノールを含有する醋酸溶液に 35% H₂O₂ 0.1cc を加へ、一定温度の重湯煎中にて 2.5~80 分間加熱し最大呈色を示す温度及時間を求めた。

其の結果は第 2 図に示した通りで、最大呈色は 90°, 9 分加熱であるが此の場合呈色の变化速度が最大であるため操作上困難があり又高温による醋酸の蒸発の懼

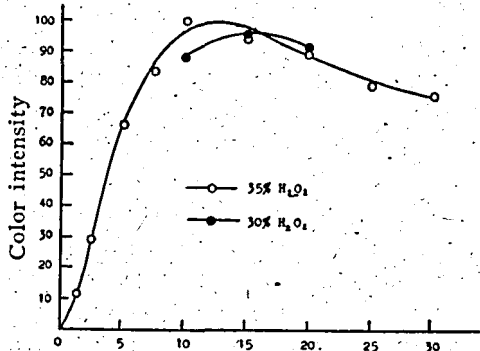
れがある故、呈色度が極く僅か小であるが80°, 15分加熱が最も適当と思はれ、以後此の條件を採用する事とした。

Fig. 2. Influence of Temperature and Time on the Color Intensity



VI. 呈色度に及ぼす H_2O_2 の濃度及添加量の影響
1cc 中に 5mg のエゴノールを含有する醋酸溶液に種々量の 35% 及 30% H_2O_2 を添加し、80°, 15分間加熱し其の呈色度を比較した。其の結果は第 3 図に示した通りで、最大呈色は 35% H_2O_2 を試液の 10% 容量を

Fig. 3. Influence of the Concentration and Amount of Hydrogen Peroxide on the Color Intensity

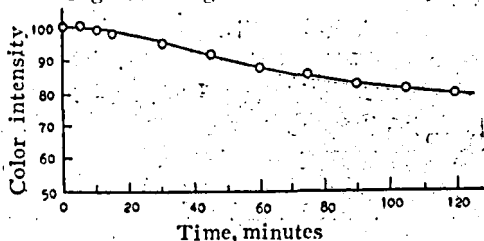


Added H_2O_2 vol. % to original solution
添加する場合に得られ、30% H_2O_2 の場合は 15% 容の時最大呈色を示すが、其の呈色度は 35% H_2O_2 の場合に比し約 4.5% 少なく、又 H_2O_2 添加容量の多い場合は醋酸の濃度が減る為、溶解してゐた物質が析出し濁濁を生じ易いから、 H_2O_2 の濃度は 35%、添加量は 10% 容が最も 当と思はれる。但し液中に生ずる呈色物質 Nor-egonolonidine acetate の絶対量は兩者相等しい。

VII. 呈色の時間的变化

以上の研究によつてエゴノールの比色定量に於けるエゴノールの酸化条件は 35% H_2O_2 10% 容添加、反応温度 80° 反応時間 15 分が最も適当である事が明かとなつたので、此の条件で酸化を行ひ直ちに反応液を水冷し、室温 (20~22°) に 2 時間放置し、其の呈色の時

Fig. 4. Change of Color Intensity



間的変化を測定した。

其の結果は第 4 図に示した通りで、其の呈色は極めて徐々に褪色し 2 時間後には最大呈色の場合の 80% となるから、其の比色測定は発色後 10 分以内に行ふ事が望ましいが標準溶液としてエゴノール酸化液を用ふる場合は時間的变化の考慮を余り払ふ必要はない。

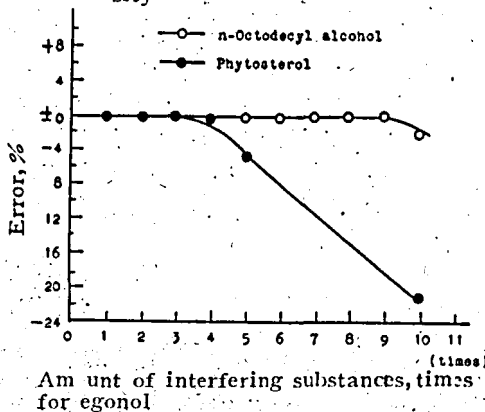
尙前述の如く標準溶液として Nor-egonolonidine acetate 醋酸溶液を用ふる場合は 5 日後でも全く呈色度の変化はないのに、醋酸溶液中で H_2O_2 を用ひ酸化した場合生じた同一化合物が不安定なのは過剰の H_2O_2 による Furan 核の破壊によるものと思はれる。

VIII. 呈色度に及ぼす Phytosterol 及び n-Octodecyl alcohol の影響

2cc 中に 2mg のエゴノールを含有する醋酸溶液にエゴノールの 1~10 倍量の Phytosterol (メルク製品 酒精再結 mp 137.0~138.0°) 及び n-Octodecyl alcohol (甘露から著者分離 mp 58.5~59.0°) を添加し定量条件に酸化し呈色度に及ぼす影響を求めた。

其の結果は第 5 図に示した通りで Phytosterol はエゴノールの 4 倍迄、n-Octodecyl alcohol は其の 9 倍迄共存しても定量結果に誤差を与へない。尙不純物が多くて誤差を生じ易い場合は前述の如く醋酸溶液中より活性炭によりエゴノールのみを酸化除去した溶液に一定量のエゴノールを溶解し、之を標準溶液として比色を行ふと此の影響を免がれる事が出来る。

Fig. 5. Influence of Phytosterol and n-Octodecyl Alcohol on the Color Intensity



尚エゴ油に直接醋酸を加へH₂O₂にて処理すると紫紅色を呈するが、溶液が透明でなく正確な結果が得られないから、エゴ油を酒精加里で鹼化し不鹼化物を抽出し之を醋酸に溶解し上述の如き方法でエゴノールを比色定量する方がよい。

IX. 測定限界濃度

本比色法によつてエゴノール含有量0.1mg/cc迄は略測定可能であるが、誤差を生じ易い爲1mg/cc内外の濃度にて行ふのが望ましい。

X. 比色定量分析例

各地産エゴ油を常法により鹼化し液体抽出器にて30時間抽出し得た不鹼化物を精製醋酸に溶解し、一定量となし此の一部を採り活性炭処理しエゴノールを除去した溶液に一定量のエゴノールを溶解し、之を標準溶液となし、前述の方法で比色定量し第I表の如き結果を得た。

Table 1. Example of Colorimetric Determination

Sample no.	Place of production	Method of extraction	Egonol contents (%)	
			Direct isolation	Colorimetric determination
1	Tottori Pref.	extraction by petroleum ether	3.73*	3.29
2	〃	cage press	—	3.63
3	Gifu Pref.	expeller	—	3.15

* mpl13°

No. 1 試料に於て直接分離法の結果が幾分多く出てゐるのは、其の結晶が不純の爲と思はれる尚エゴ油中のエゴノールの含量は川合氏⁽⁶⁾の結果によれば7~8%であるが、本試料に於ては總てそれより低い結果を得た。

總括

1. 川合氏により発見せられたエゴノール反応に基づくエゴノールの一新比色定量法を考案した。
2. 測定条件としては50~200mgのエゴノールを含有する試料を精製醋酸100cc中に溶解し、之に35% H₂O₂ 10ccを添加し、80°に於て15分間加熱し、紫紅色を呈せしめ直ちに水冷し、同様処理したエゴノール標準溶液と比色する。
3. 比色測定は発色後10分以内が望ましいが標準としてエゴノール標準液を使用した場合は余り考慮しなくてもよい。
4. Phytosterol はエゴノールの4倍迄、n-Octodecyl alcohol は9倍迄共存しても測定誤差を

与へない。此の場合不純物の含量が多くて誤差を与へ易い場合は標準溶液の溶媒として用ひる醋酸の代りに、試料の醋酸溶液中からエゴノールのみを活性炭で酸化除去した醋酸液を用ふるとよい。

5. 標準溶液としては標準エゴノール溶液を最も適當とするが標準 Nor-egonolonidine acetate 溶液或は代用標準溶液でもよい。

6. 測定限界濃度はエゴノール含量0.1mg/lccであるが、測定には1mg/cc内外の濃度が望ましい。

本研究に當り終始御鞭撻を賜つた本学高橋梯藏教授、又貴重な試料を賜り且種々御示唆を与へられた東京教育大学川合眞一教授に夫々厚く感謝する。

文獻

- (1) 松原弘道：防虫科学 15, 23 (1950)
- (2) 川合眞一、須賀正市：日化, 58, 88 (1937)
- (3) 川合眞一、北沢弥吉郎、杉本要：日化, 64, 1213 (1943)
- (4) 川合眞一、杉本要、杉山登：日化, 60, 339 (1939)
- (5) 田村国三郎：化学実験学, 基本操作篇 I, 66
- (6) 川合眞一、三好啓薫：日化, 57, 1233 (1936)

Résumé

1. The author originated a new colorimetric method of egonol, based on egonol reaction found by Dr. Kawai, and examined in detail condition for reaction, influence of interfering substances and limit of estimation, etc.
2. The proposed new colorimetric method is as follows: First, the sample containing 50~200mg of egonol is dissolved in 100cc of purified acetic acid, and then 10cc of 35% hydrogen peroxide solution is added and heated for 15 minutes at 80°. After heating, it is cooled by cold water, and the scarlet purple color which is soon developed, is compared with the standard color obtained after treating standard egonol solution under the same process. This color is observed, to be stable for 10 minutes, and nor-egonolonidine acetate or substitute standard solution may be available instead of standard egonol solution.

Both in case of phytosterol, if it exists as much as 4 times of egonol, and in case of n-octodecyl alcohol, if it exists as much as 9 times of egonol, it does not interfere determination value.