

Studies on the Host-plants of the Cowpea Weevil (*Callosobruchus chinensis* L.) IX. On the Relation between the Chemical Constitutions of Sterols and the Development of Larva. Shōzirō ISHII (National Agricultural Experiment Station, Nishigahara, Tokyo) Received April 1, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 53, 1951 (With English résumé 89)

12. アズキゾウムシの寄主植物に関する研究(第9報) アズキゾウムシの幼虫の生育と sterol の化学構造との関係* 石井象二郎(農林省農業技術研究所) 26.4.1 受理

アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis* L.) の幼虫は、アズキでよく成育するが、アズキ (*Vicia angularis*) と同属で比較的似ているインゲン (*P. vulgaris*) では、孵化食入した幼虫は全部1齢で死亡する¹⁾。アズキを ether で抽出した残渣では生育しないが、それに寄主にならぬインゲンの ether 抽出物を加えればよく生育すること、或は stigmasterol, β -sitosterol, cholesterol の何れかを1% 加えれば生育することを報告した²⁾。従つてアズキ、インゲンの ether 抽出物中で生育に必要な物質はその phytosterol であることがわかり、それ等は cholesterol で代用され得ることがわかつた。

本報では、本幼虫が生育するためには何故 sterol が必要であるかを考察するため、食餌中の sterol の必要量を求め、一方 sterol の各種誘導体を供試して、化学構造と生育との関係を調べた。

I 材料及方法

アズキは既報²⁾の如く粉碎后 100 メッシュで篩い、Soxhlet で 20 時間以上 ether 抽出を行った。抽出残渣に、sterol 誘導体を ether の一定量に溶かして加え、よく攪拌后 ether が蒸発し、その臭気が全くなくなつてから「人工豆」³⁾とした。ether 不溶の誘

導体は ether と共に加えよく攪拌した。各実験毎に ether 抽出残渣だけを「人工豆」として対照とした。

供試化合物は主として stigmasterol, cholesterol の誘導体^{4,5)}で、cholesterol は目的によつて dibromide とし、脱 Br して純粋にして用いた。誘導体の合成は新化合物がないので、本論文の主旨から合成の記録は省略する。

II cholesterol の必要限界

アズキの ether 可溶物は約 0.6%、その約 10% は不飽和物で⁶⁾、不飽和物の大部分が sterol である。従つて、アズキに含まれる sterol の量は 0.1% 以下と見做すことが出来る。前報²⁾でアズキの ether 抽出残渣に stigmasterol, β -sitosterol, cholesterol の何れかを1% 加えれば、幼虫はよく生育することを述べた。この1% と云ふ量は、天然のアズキ中の sterol 含量より遙かに多い。そこで先づアズキの ether 抽出残渣に cholesterol を種々の割合に加えて、幼虫が生育する限界を調べた。飼育試験の結果を第1表に示す。

* 本報告の一部は昭和 24 年 (1949) 10 月日本昆虫学会大会で講演発表

** これ等の化合物は京都大学三井哲夫教授より恵与されたものが多い。厚く感謝の意を表す。

Table 1. Feeding experiments of diets adding various amounts of cholesterol in the ether extracted residue of *P. angularis*.

No.	Diet	Cholesterol in diet	Number of eggs	Number of adults emerged
1	Ether extracted residue of <i>P. angularis</i> 3.0g + cholesterol 0.00023 g	0.008	84	0
2	〃 〃 + 〃 0.00042	0.014	85	14
3	〃 〃 + 〃 0.00087	0.029	50	45
4	〃 〃 + 〃 0.003	0.1	146	97
5	〃 〃 + 〃 0.007	0.2	87	74
6	〃 〃 + 〃 0.015	0.5	80	76
7	〃 〃 + 〃 0.1	3.2	53	33
8	〃 〃 + 〃 0.15	4.7	50	35
9	〃 〃 + 〃 0.2	6.3	37	1
10	〃 〃 + 〃 0.3	9.1	48	0
11	〃 〃 + 〃 0.5	14.3	55	0
12	〃 〃 + 〃 —	—	26	0

次にこの実験の No. 4, 5, 6 より出現した成虫の雌雄4対宛をとり、天然のアズキに産卵させ、産まれた卵が正常な経過をとるか否かを調べた。その結果 No. 4, 5, 6 から出現した成虫は何れも交尾産卵し、孵化した幼虫は正常の経過を経て成虫となり、アズキより脱出した。その成虫の性比も普通であつた。

これ等の結果より、アズキゾウムシの幼虫が生育可能な sterol 範囲は極めて広いこと、cholesterol が非常に多く有されていても、生育すること、更にアズキに含有された sterol 以外の ether 可溶物は存在しなくても、幼虫はよく生育し、羽化した成虫は生殖力もあり、その卵も正常の経過をとることがわかつた。

以上の実験から、アズキの ether 抽出残渣に加える sterol 誘導体の量を、アズキの ether 抽出残渣 3g に対し 10mg の割合に加えて以下の実験を行った。

III 化学構造と幼虫の生育との関係

(A) Stigmasterol, β -sitosterol, cholesterol の構造 アズキには stigmasterol が含有されている。又最近インゲン中に stigmasterol と β -sitos-

terol 立体構造、二重結合の位置は全く同一であるが、C-17 の側鎖だけが異なる。この3種の化合物が何れも幼虫の生育に適することは、この程度の側鎖の相違が幼虫の生育の可否には影響のないことを示している。

(B) 二重結合との関係 stigmasterol, β -sitosterol, cholesterol は何れも核に於て C₅:C₆ に二重結合があり、stigmasterol のみ側鎖の C₂₂:C₂₃ に二重結合がある。これ等の二重結合が生育に関係あるか否かを知るため stigmasterol, cholesterol に水素添加した飽和体を供試して飼育試験を行った。その結果を第2表に示す。

これ等の結果は核に於ける二重結合も、側鎖に於ける二重結合と同様、生育の可否と関係のないことがわかつた。

(C) C₃ の -OH を ester とした場合 stigmasterol, β -sitosterol, cholesterol は何れも C₃ に -OH がある。これを ester とした場合は digitonin と digitonide をつくらぬ。アズキゾウムシの寄主であるアズキやダイズには saponin が含まれて

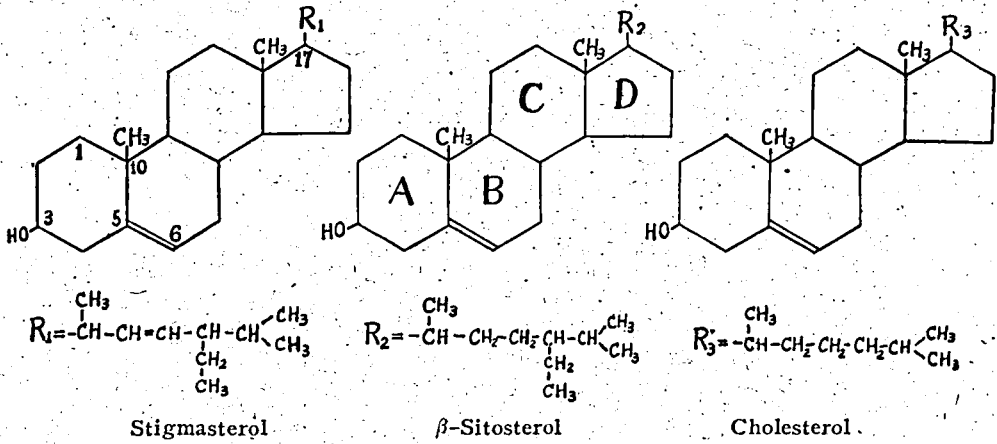


Fig. 1

terol が存在することが確認された⁵⁾。アズキの ether 抽出残渣に、インゲンの ether 抽出物を加えればよく生育すること、更にインゲンの sterol を加えればよく生育すること(未発表)は当然である。stigmasterol と β -sitosterol は phytosterol であり、zoosterol である cholesterol で代用し得るので、先ずこの3種の化合物を比較してみると、核の構造、

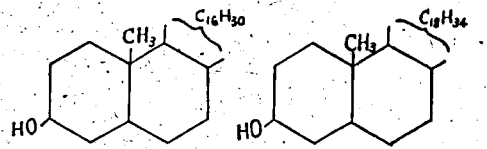


Fig. 2

Table 2. Feeding experiment on the derivatives of cholesterol and stigmasterol. (1)

No.	Diet	Number of eggs	Number of adults emerged
1.	Ether extracted residue of <i>P. angularis</i> + Tetrahydrostigmasterol	116	74
2	"/ "/ + Dihydrocholesterol	175	38

居り, digitonide をつくらぬことは, saponin の溶. 従つて C₃ の -OH は生育に重要な意義のあること
血作用を防ぐと云う点から一応考慮しなければならぬ。がわかつた。
供試化合物及び飼育試験の結果を第3表に示す。(E) C₃ 以外の -OH cholesterol, stigma-

Table 3. Feeding experiment on the derivatives of cholesterol and stigmasterol. (2)

No.	Diet	Number of eggs	Number of adults emerged
1	Ether extracted residue of <i>P. angularis</i> + Cholesteryl acetate	74	40
2	// // + Dihydrocholesteryl acetate	95	33
3	// // + Tetrahydrostigmasteryl acetate	83	62
4	// // + Cholesteryl propionate	68	60
5	// // + Stigmasteryl benzoate	69	0

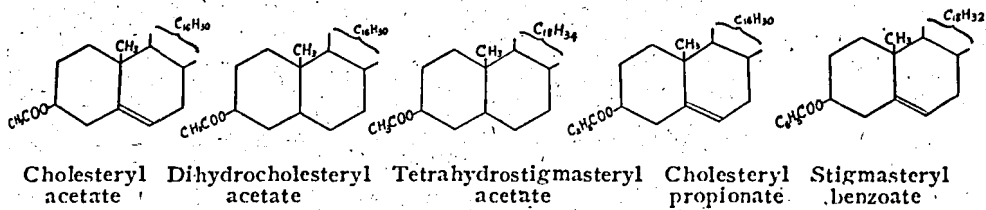


Fig. 3

Table 4. Feeding experiment on the derivatives of cholesterol and stigmasterol. (3)

No.	Diet	Number of eggs	Number of adults emerged
1	Ether extracted residue of <i>P. angularis</i> + Cholesteryl chloride	79	0
2	// // + Cholestene	34	0
	// // + Stigmastane	91	0

Table 5. Feeding experiment on the derivatives of cholesterol and stigmasterol. (4)

No.	Diet	Number of eggs	Number of adults emerged
1	Ether extracted residue of <i>P. angularis</i> + 7-Hydroxycholesterol	60	0
2	// // + Cholestane-3, 6-diol	48	0

stigmasteryl benzoate 以外は何れもよく生育した。ester でも生育することは, 消化管内で加水分解され, -OH に戻つたと解すれば都合がよい*。stigmasteryl benzoate は加水分解して benzoic acid が出来たためかも知れない。

(D) C₃ の -OH の価値 C₃ の -OH の有無が生育の可否に関係するか否かを知るため, cholesteryl chloride, cholestene, stigmastane を供試した。飼育試験の結果を第4表に示す。

-OH は, -Cl になると生育しない。又 -OH がなくなると, 飽和体であると否とに拘らず生育しない。

sterol, sitosterol は何れも C₃ に -OH が存在し, それが無くなると幼虫の生育に適しなくなることは上記実験の通りである。C₃ 以外に -OH が付いた化合物, 7-hydroxycholesterol, cholestane-3, 6-diol を供試した。その結果は第5表に示す。

C₆, C₇ に -OH が存在すると生育しない。その理由はわからない。

(E) C₁₇ の側鎖 stigmasterol, β -sitosterol, cholesterol の C₁₇ の側鎖は既に記した如く若干異

* Lipase は存在する。別に報告の予定

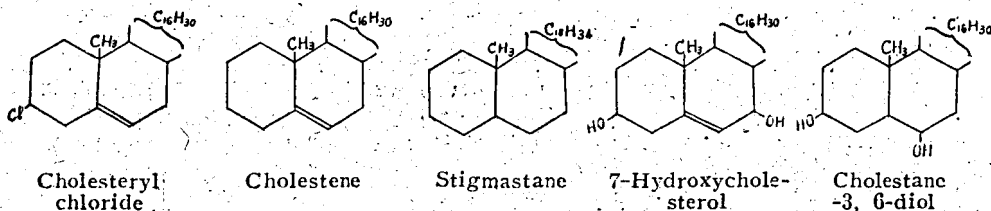
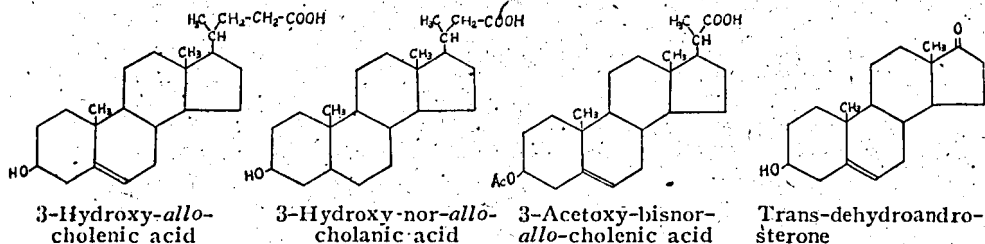


Fig. 4

Fig. 5

Table 6. Feeding experiment on the derivatives of cholesterol and stigmasterol. (5)

No.	Diet	Number of eggs	Number of adults emerged
1	Ether extracted residue of <i>P. angularis</i> + 3-Hydroxy- <i>allo</i> -cholenic acid	71	0
2	// // + 3-Hydroxy-nor- <i>allo</i> -cholanic acid	114	0
3	// // + 3-Acetoxy-bisnor- <i>allo</i> -cholenic acid	52	9
4	// // + Trans dehydroandrosterone	95	0



Eg. 6

Table 7. Feeding experiments of Na-taurocholate and β -amyryne acetate.

No.	Diet	Number of eggs	Number of adults emerged
1	Ether extracted residue of <i>P. angularis</i> + Na-tauro-cholate	24	0
2	// // + β -Amyryne acetate	46	0

ついているが、それ等の相違は、生育の可否と関係ないことは既述の通りである。

cholesterol, stigmasterol の側鎖を切断した化合物, 3-hydroxy-*allo*-cholenic acid, 3-hydroxy-nor-*allo*-cholanic acid, 3-acetoxy-bisnor-*allo*-cholenic acid, trans-dehydroandrosterone を供試した。その結果を第6表に示す。

この結果はかなり不整一であつたが、trans-dehydroandrosterone のように側鎖が全く失われて、ketone になると生育しない。側鎖が短くなり、酸性物質となつた場合には生育の可否に関係あるようで、3-hydroxy-nor-*allo*-cholanic acid では4齢幼虫期が長く、容易に蛹化せず、唯1頭が蛹化したが羽化せず死亡していた。3-hydroxy-*allo*-cholenic acid

で生育しなかつた理由はわからない。

(G) その他の類似化合物 sterol 核で立体構造の異なる chol 酸と taurin の抱合した Na-taurocholate 及び, sterol 核と稍似た核の β -amyryne acetate を供試した。結果は第7表の如く何れも生育に適しなかつた。

VI 考 察

数種の昆虫の生育には sterol が必要であることが認められている。Hobson(1935 a, b)⁷⁾ は *Lucilia sericata* の生育に cholesterol, sitosterol, ergosterol を供試し、cholesterol の最低必要量は 0.07% であることを実験した。Vant' Hoog(1936)⁸⁾ は *Drosophila melanogaster* の生育に対する cholesterol, ergosterol, stigmasterol, calciferol, lumi-

sterol の作用を調べ、calciferol と lumisterol では生育し得ず、cholesterol と ergosterol でよく生育した。Gay(1938)¹⁰⁾ は ハラジロカツオブシムシ *Dermestes vulpinus* の發育には cholesterol の必要なことを見た。Child and McCay(1939)¹¹⁾ は *Acanthoscelides obtectus* を、その寄主である red kidney bean の ether 抽出残渣で飼育すると生育しないが、それに cholesterol を 3% 加えると生育することを見出した。

Fraenkel, Reid and Blewett(1941)¹²⁾ は *Dermestes vulpinus* の幼虫の生育には sterol が必要であり、cholesterol, cholesteryl acetate, 7-dehydrocholesterol, 7-dehydrocholesteryl monobenzoate は何れも生育に適するが、sitosterol, ergosterol, zymosterol, cholestene, 7-ketocholesteryl acetate, 7-hydroxycholesterol, 7-hydroxycholesteryl dibenzoate, calciferol は何れも生育に適しな

かつた。又 cholesterol の最低必要量は食餌 3g に対し 1mg であつた。更に Fraenkel and Blewett (1943)^{13, 14)} は *Dermestes vulpinus* の飼料としての酵母、及び *Tribolium confusum* と *Sitodrepa panicea* の飼料として chloroform 抽出した小麦粉に、13種の sterol 及びその誘導体を加えて、その化学構造と生育との関係を調べた。得られた結果と、著者がアズキゾウムシで得た結果を対比すると第8表のようになる。

この Fraenkel 等の結果では *Tribolium* と *Sitodrepa* は、生育した sterol 及びその誘導体はよく類似していた。又著者のアズキゾウムシの結果の中で、Fraenkel 等の供試した化合物と同じ化合物の結果を比較してみると、その結果は前記2種の昆虫とよく類似して居り、特に *Sitodrepa panicea* の結果とは全く同一であつたことは極めて興味深い。

Leclercq(1948)¹⁵⁾ によると *Tenebrio molitor* の

Table 8. On the relation between chemical constitutions of sterols and their derivatives and the developments of several species of insects.

Sterols and their derivatives	Fraenkel (1943)			Ishii
	<i>Dermestes</i>	<i>Tribolium</i>	<i>Sitodrepa</i>	<i>Callosobruchus</i>
None	-	+	-	-
Cholesterol	++++	++++	++++	+
Sitosterol	+	++++	++++	+
Stigmasterol				+
Ergosterol	-	++++	++++	
Calciferol	-	-	-	
Dihydrocholesterol	-	++(+)	+++	+
Tetrahydro stigmasterol				+
Cholestene	-	+(+)	-	-
Stigmastane				-
Cholesteryl chloride				-
Cholesteryl acetate	++++	++++	++++	+
Dihydrocholesteryl acetate				+
Tetrahydro stigmasteryl acetate				+
Cholesteryl propionate				+
Stigmasteryl benzoate				-
7-Ketocholesteryl acetate	-	-	-	
7-Hydroxycholesterol	-	±	-	
7-Hydroxycholesteryl dibenzoate	-	±	-	
7-Dehydrocholesteryl monobenzoate	++++	++	-	
7-Dehydrocholesterol	++++	++++	++++	
Cholestane-3, 6 diol				-
3-Hydroxy- <i>allo</i> -cholenic acid				-
3-Hydroxy-nor- <i>allo</i> -cholenic acid				-
3-Acetoxy-bisnor- <i>allo</i> -cholenic acid				+
Trans-dehydroandrosterone				-

飼料として、chloroform 抽出したトウモロコシの粉に、cholesterol, ergosterol, sitosterol 或はphytosterol の何れかを加えると、幼虫は生育するが、calciferol, cholic acid, desoxycholic acid, glycocholic acid の何れかを加えても幼虫は生育しないと云う。

これ等の昆虫以外でも、その栄養生理がわかると、更に広範囲の昆虫にも必要物質であると考えられる。それは、昆虫の食物になる多くの植物、動物は微量ながら sterol が含まれているからである。

以上記した各研究者は、それぞれの昆虫の生育につつて sterol の必要なことを認めたが、何故必要であるかは検討していない。著者はアズキゾウムシの幼虫に対して sterol の果す役割を二つに分けて考えてみたい。即ち

(1) アズキ、ダイズ等この幼虫の生育する豆には saponin が含まれているので、その saponin と拮抗的に作用する。

(2) 生育に対し必須物質であり、丁度脊椎動物に於ける vitamin のような役割を果たす。

この二つの解釈に対し、若干の考察を加えてみよう。saponin は哺乳動物の赤血球を溶解する作用があり、アズキやダイズに含まれる saponin は溶血作用は弱いのであるが¹⁶⁾、これ等の saponin が、この幼虫の生育により効果をもたらすより、害作用があると考えた方が妥当であろう。saponin の作用に就いては別に報告* するが、sterol は saponin の溶血作用を阻止する。この関係が昆虫にも適用されるか否かであるが、或る saponin をアズキに加えると幼虫は生育しなくなるが、それに cholesterol を加えると再び生育するようになる。従つてこの虫に於ても sterol は saponin と拮抗的に作用していると考えられる。

この問題を化学構造の点より考察すれば、saponin の溶血作用を阻止するには、digitonin と digitonide を作る構造であることがよい。その構造は Fernholz (1935)¹⁶⁾ により示されたように立体構造に関係があり、C₃ の -OH が、C₁₀ の -CH₃ に対し cis であることが必要である。供試した sterol 及びその誘導体は A 環 : B 環は trans, C₃ -OH : C₁₀ -CH₃ は cis である。ester は digitonin と digitonide を作らぬが、これ等は消化管内で加水分解されたと考えれば説明される。stigmastane, cholestene で生育しないのは C₃ に -OH がいないためと解することが出来よう。しかしながら 7-hydroxycholesterol, cholestan-3, 6-diol, 酸性物質の或る物, trans-dehydroandrosterone は何れも digitonide を作る

にも拘らず幼虫は生育しなかつた。この場合は saponin との関係では説明することが出来ない。

又、saponin との関係で説明し得ない場合として、*Lucilia*, *Drosophila* 等のように人工飼料で生育する昆虫は、その飼料中に saponin を含まないにも拘らず、sterol を必要とすることである。

一方、sterol が昆虫類にとつて、あたかも脊椎動物に於ける vitamin のような役割を果たしていると考えられる。その必要量は非常に微量でよいことが考えられる。しかるに従来の研究は何れも可なりの量を必要としている。例えば *Lucilia sericata* では cholesterol の最低必要量は乾物として 0.07% (Hobson), *Dermestes vulpinus* では飼料 3g に対し cholesterol 1 mg (約 0.03%) であつた。(Fraenkel and Blewett) その他の場合は飼料中に 1~3% の sterol を加えている。著者のアズキゾウムシの結果では、最低必要量は 0.01% 以上であり、又 3% 以上加えても特に害作用を認めることが出来なかつた。これ等の結果は、その必要量から考察すれば、sterol が昆虫類に vitamin のような役割を果たしているとは考えられない。

この問題を追究する一手段として、dihydrocholesterol の立体異性体を供試することは意義があることと思う。天然産の sterol 核は、環の立体構造が、A 環 : B 環 にのみ cis, trans があり、B 環 : C 環、C 環 : D 環は何れも trans である。又、C₃ -OH は C₁₀ -CH₃ に対し cis, trans がある。従つて dihydrocholesterol には次の 4 異性体があり、その立体構造は次の如くである。

	A 環 : B 環	C ₃ -OH : C ₁₀ -CH ₃
Dihydrocholesterol	trans	cis
epi-Dihydrocholesterol	trans	trans
Coprosterol	cis	cis
epi-Coprosterol	cis	trans

若し sterol が saponin の阻害作用を防ぐ役目だけならば、環の立体構造に関係なく、C₃ -OH : C₁₀ -CH₃ が cis であれば、幼虫は生育すると考えられる。

dihydrocholesterol を供試して幼虫の生育に適したことを知り得ただけで、他の異性体は合成し得なかつた。将来追究し度いと考えている。

現在の知見の範囲では、アズキゾウムシの幼虫が、アズキで成育するのは、アズキに含まれている sterol が、saponin と拮抗的に作用するためにのみ必要と考えるより、生育に必須な物質であると考えた方が妥

* 昭和 25 年 4 月農学大会 応用昆虫・応用動物学会で講演発表

当のように思われる。而してその作用は脊椎動物の vitamin のような作用とも異つたものと考えられる。

V 摘 要

アズキゾウムシの幼虫の生育に対し, sterol の果す役割を考察しようとして, アズキの ether 抽出残渣に cholesterol, stigmasterol 及びその誘導体を加えて飼育試験を行つた。得られた結果は次のようである。

1. アズキの ether 抽出残渣に cholesterol を種々の割合に加えて, 生育する限界を調べた結果, その範囲は $>0.01\sim 5\%$ 位であつた。

2. アズキの ether 抽出残渣に cholesterol を加えた飼料で生育した幼虫から出現した成虫は, 天然のアズキで生育したものと差異が認められない。

3. cholesterol, stigmasterol の核に於ける二重結合, stigmasterol の側鎖の二重結合の有無は, 幼虫の生育の可否に関係がない。

4. cholesterol, stigmasterol 及びその飽和体の acetate, propionate では幼虫が生育するが, benzoate では生育しない。

5. C_3-OH がなくなると幼虫は生育しない。

6. C_3-OH 以外に $-OH$ が付くと幼虫は生育しない。(例えば C_6, C_7)

7. C_{17} の側鎖を切つた酸性物質には, 幼虫の生育可能のものがあつたが, 経過が遅れた。trans-dehydroandrosterone では生育しない。

8. アズキゾウムシの幼虫の生育にとつて, sterol は寄主植物中の saponin と拮抗的に作用するためにのみ必要であると考えより, 生育必須物質と考えた方が妥当であり, その作用は脊椎動物に於ける vitamin の作用とも異ると思ふ。

文 献 (*間接引用)

- 1) 石井象二郎: 応用昆虫, 5, 63 (1949)
- 2) —: 防虫科学, 13, 32 (1949)
- 3) —: 新昆虫, 1, 11 (1948)
- 4) 伊藤信夫: 農化, 17, 1005 (1941)
- 5) 高橋榮治, 伊藤信夫, 前田 治: 同誌, 22, 126 (1949)
- * 6) Ott, A. C. and C. D. Ball: J. Am. Chem. Soc., 66, 489 (1944)
- 7) Hobson, R. P.: Biochem. J., 29, 1292 (1935)
- 8) —: ibid., 29, 2023 (1935)
- 9) Vant' Hoog: Z. Vitaminforsch., 5, 118 (1936)
- 10) Gay, F. J.: J. Exp. Zool., 79, 93 (1938)
- 11) Chiu, S. F. and C. M. MacCay: Ann. Ent. Soc. Amer., 32, 164 (1939)

- 12) Fraenkel, G., J. A. Reid and M. Blewett: Biochem. J., 35, 712 (1941)
- * 13) — and M. Blewett: ibid., 37, 692 (1943)
- 14) —: Roy. Coll. Sci. J., 13, 59 (1943)
- * 15) Leclercq, J.: Biochem. et Biophys. Acta, 2, 614 (1948)
- 16) 高橋榮治, 白浜潔: 農化, 3, 70 (1927)
- 17) 佐木諭介: 同誌, 5, 737 (1929)
- 18) Feinholz, E.: Z. phys. Chem., 232, 97 (1935)

Summary

In the previous paper, the author has been reported that the larva of cowpea weevil (*Callosobruchus chinensis* L.) can not breed in the ether extracted residue of the seed of adzuki (*Phaseolus angularis*). But in any case of which stigmasterol, β -sitosterol or cholesterol was added in the residue at the rate of 1 per cent, the larvae developed normally. The sterols were an essential substance for the larval growth.

In this paper the author intend to discuss the reason why the sterols were essential to the growth of the larvae. The following experiments have been conducted for this purpose.

- a) How much amounts of the sterols are required for the larva.
- b) Relation between the chemical constitution of sterols and the development of larva.

When various proportions of cholesterol were added in the ether extracted residue of *P. angularis*, the larvae developed well by feeding the diets containing cholesterol at the rate of >0.01 to <6 per cent. (Table 1) According to the result, the considerable amounts of cholesterol were required for the growth of larva.

Twenty one kinds among sterols, their derivatives, and related compounds were tested adding in the ether extracted residue of *P. angularis* at the rate of about 0.3 per cent respectively, and the larval developments were examined. (Tables 2 to 7)

The results of these experiments are summarised as follows:

- 1) Both double bonds in C_5-C_6 and in side chain of C_{17} are not essential for the larval growth.

2) Acetic acid ester of cholesterol, or stigmaterol, propionic acid ester of stigmaterol and these saturated compounds are suitable for the growth, but benzoic acid ester of stigmaterol is not so. The author considered that these esters would be hydrolyzed in the alimental canal of the larva.

3) When C_3 -OH was removed, the larvae were unable to develop.

4) The results of feeding experiments on oxidised compounds of C_{17} side chain did not show any definite tendency, but only trans-dehydroandrosterone showed to be always unsuitable.

5) When -OH added to another carbon such as C_6 or C_7 the larva does not develop any more.

The results obtained by the author were compared with those of another insects conducted by Fraenkel (1943). (Table 8)

The author supposed that the sterols in the

host plant would act as antagonistic to the saponin, because the host plant such as *P. angularis* and *Glycine hispida* contain both these compounds.

But results of these experiments have not been confirmed this assumption. On the relation between the saponin and sterol will be discussed in another paper. Before these experiments conducted, also the author supposed that the sterol may act as vitamin to the insect. However, the sterol requirement of the larva was so much that the role of sterol for the development of larva should be considered as an essential substance for nutrition and not vitamin as in vertebrates.

It may be very interesting if the stereo isomers of dihydrocholesterol namely epi-cholestanol, coprosterol and epi-coprosterol were used for the experimental purpose, but the author could not yet synthesize these compounds.

Studies on the Trichlorobenzene, produced by Decomposing the Inactive-isomers of BHC. Masami AKAMATSU, Kenichi WATANABE (Osaka Soda Co., Kokura Kojo) Received May 1, 1951. *Botyu Kagaku* 16, 90, 1951 (with English résumé 95)

13. BHC 無効成分の分解生成物 Trichlorobenzene に就いて 赤松正水, 渡辺憲一 (大阪曹達株式会社小倉工場) 26. 5. 1 受理

BHC (Benzene Hexachloride) は最近殺虫剤として、農業界に著しい進出振りを示している。昭和26年度の原末生産予定量は1,648 ton となつてゐるが、其の殺虫剤としての応用範囲と価格の点で我が国に適切な薬剤であるに拘らず、原末の有効成分 γ 濃度が15%程度しか得られぬ事、不快な刺戟臭及び動植物に対する薬害等の欠点の爲、其の応用範囲に於て DDT に及ばぬ現状にある。原末製造に従事する側では常に γ 濃度の増加、刺戟臭の除去、コストの低減に意を注いで居るが、吾々の試験研究の結論では γ 濃度の向上に就いては、適當なる溶剤に依る抽出法以外に手段を見出し得なかつた。抽出法に依つて得られる工業製品は、 γ 濃度 60~95% の刺戟臭のない白色結晶性粉末である故従來の農薬としての用途を更に拡張して家庭、牧畜、果樹植物用殺虫剤として有効に利用せられる可能性がある。BHC 原末を抽出法により濃縮すると、必然的に抽出残の無効成分 (α -, β -異性体及び多塩化物等の混合物) の処分が問題となる。即ち原末の75-80% は抽出残として廢品となる。 γ 濃度 0.5% 以下の多量の此の無効成分の利用途の開拓は BHC 工業の重要な

研究課題である。BHC を熱又はアルカリに依り分解すると、容易に脱塩酸反応を起して trichlorobenzene に變化する事実は夙に知られて居る⁽¹⁾。米國に於ては trichlorobenzene は 1.2.4-isomer として既に市場化せられ、殺虫剤、溶剤、熱媒、或は染料、殺菌、植物成育調節剤等の合成中間体として利用せられて居るが⁽²⁾、我が國でもこれより染料、除草剤等の合成研究報告が2,3ある⁽³⁾。吾々は同様の見地から BHC 原末の抽出法及び無効成分の分解物 trichlorobenzene の性状並に其の多塩酸化機構を研究したところ、BHC 無効成分の分解に依つて得られる trichlorobenzene が 1.2.4-isomer の単一物でなく他の isomer を相当多量に含む事を認めたので、この事実並にこれが工業化を容易ならしむる利用法の一端を取纏めて本報告とした。

実験及び考察

BHC の分解に依つて得られる trichlorobenzene は1912年の Van der Linden⁽¹⁾ の報告に依ると、第1表の如き組成に依る各 isomer の混合物であるが、1947年 F. A. Gunther⁽²⁾ は BHC の各 isomer に就いて