

perature of 30° C. The total number of test weevils used about 25,800. The following insecticides, which are having the following percentages of active ingredients, were tested: 0.5% Pyrethrins, 2.0% Rotenone, 40.9% Nicotine, 0.5% Allethrin, 10% γ -BHC, 10% pp' DDT, 10% op' DDT, 21.8% Aldrin, 20.4% Dieldrin, 50% Toxaphene, 37.9% TEPP, 10% Chlordane, 10% Parathion, 67% Benzen, 67% Camphor Oil and Sulphonated Oil alone. Each of these drugs is emulsified or is made in water soluble form. The immersion method was used in the present investigation. The immersion time was 5 minutes under constant temperature of 20° C. The percentages of mortality were examined at 24 or 48 hours intervals after the treatment. Data of the experiment in dosage-mortality relation for each insecticide was calculated according to the method of Van der Warden (1940). The results of experiments are given in table 1 to 4.

(2) γ -BHC, Pyrethrins and Rotenone were markedly more toxic than pp' DDT and the other insecticides. Parathion and op' DDT demonstrated moderate toxicity. Benzen and Camphor Oil, which are the carrier of active ingredients, were considerably less toxic than the other contact insecticides. Toxaphene and Sulphonated Oil were not toxic against the rice weevil.

(3) Although Allethrin was less toxic than Pyrethrins at 24 hours after the treatment, the chemical was more toxic than Pyrethrins at 48 and 72 hours after the treatment. TEPP was more toxic than Nicotine during 48 hours, while the chemical was less toxic than Nico-

tine from 72 hours after the treatment. It was shown that such residual insecticides, as Chlordane, Aldrin and Dieldrin were not expected to be more toxic than γ -BHC and they were also considerably less residually toxic than γ -BHC and pp' DDT.

(4) The result of experiment on residual toxicity against the pomace fly is given in table 5. On the basis of the residual toxicity at 33 days after the treatment, the toxicities to each residual insecticide are expressed in descending order of effectiveness as follows: 1) γ -BHC 2) pp' DDT 3) Aldrin 4) Dieldrin.

(5) As reported by Beard (1949), it can be illustrated several topographic charts of each contact insecticide in figure 1 to figure 14. The relation among time, mortality and dosage was represented by the topographic chart. From the results of these topographic charts, the type of three dimensions can be classified into four categories: 1. Shell-like type 2. Hyperbolic paraboloid-like type 3. Combined with 1 and 2. 4. Irregular type.

(6) In conclusion of the results of experiment on the rice weevil, the pomace fly and the turnip aphid, *Rhopalosiphum pseudobrassicae*, We proposed that contact insecticide can be classified into four categories according to its toxicity:

The first class: γ -BHC, TEPP, Pyrethrins and Rotenone.

The second class: Allethrin, Nicotine and pp' DDT.

The third class: op' DDT, Aldrin, Dieldrin and Parathion (?).

The fourth class: Paraoxon, Chlordane and Toxaphene.

Studies on the Synthetic Pyrethrins. III. Insecticidal effect of synthetic Pyrethroids. Yuzo INOUE, Yoshio KATSUDA, Akira NISHIMURA, Kotaro KITAGAWA, Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, University of Kyoto). Received Sept. 7, 1951. *Botyu Kagaku* 16, 154 (with English résumé p.156)

26. 合成ピレトリンに関する研究 第III報 合成ピレスロイドの殺虫性 井上雄三、勝田純郎、西村昭、北川洗太郎、大野稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 26.9.7.受理

Pyrethrins 及びその homologues の化学構造と昆虫に対する毒性とに關しては未だ定説が無い。使用した試料の純度、適用の形態、生物試験法の相異、供試昆

虫の種類と状態、統計学的吟味如何等極めて多数の因子が影響するので殺虫試験の結果は必ずしも一致した傾向を示さず、中には相反する結果も報告されてゐる。

て純度を驗し、殺虫試験に供した。

其他の Pyrethroids は各種 alcohol 類を chrysanthemoyl chloride (dl-*cis*, *trans* 混合) と上述の合成法により、或は Schotten-Baumann 法に準じてエステル化し精製した。

殺虫試験

標準状態の下に飼育したイエバエ (*Musca domestica* L.) の羽化後4~5日を経過した健全、均一な個体20~30匹(♀♂混合)をとり60cm立方のガラス箱に入れ上面中央の小孔から15kg/cm²の圧力でpyrethroids の kerosene (bp 180~200°) 溶液を一定量 (1cc) spray gun によつて噴霧処理し、この時からイエバエが薬剤によつて麻痺を起し器底に落下仰臥する個体数を幾何級数的間隔をもつて時間的 (min) に記録する。かかる実験を反覆して得た結果は Bliss の probit 法⁽¹⁰⁾によつて統計学的手法を加へ中央致落下仰臥時間 (median knockdown time, TK-50)

を求め標準薬剤との相対的数値を求めることによつて落下仰臥に関する有効度を算出した。

実験結果

Cinerin homologues (Ia~Ig) は 200mg/10³cc の濃度では落下が急速で正確な比較が困難であつたので 50mg/100cc の濃度に於て上述の試験法によつて kerosene 溶液 1cc を噴霧処理して得た結果は次の如くである。標準としては allyl-cinerin を用ひた。随時同一純度のものが容易に合成し得るからである。比較のため用ひた natural pyrethrins 混合物は市販除虫菊エキス (15%) から nitromethane 抽出し、活性炭層を通して精製を繰返した純品 (pyrethrins I, 35.01%; II, 63.30%) である。

其他の Pyrethroids は 0.2% kerosene 溶液として上述と同様の試験法により実験を行ひ 12min 後の落下仰臥率50%以上のものを選択し (5%以下のものは除く)、実験を反覆して得た結果は Table III

Time knock down table of the common house fly in kerosene(50mg/100cc) space spray by the pyrethroids and its absolute effectiveness.

Table I-A

Pyrethroids		Id	Ib	If	Ic
R=		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Time(min)	1	15.39%	7.50	5.10	7.41
	2	41.54	17.50	15.29	15.74
	3	56.41	26.88	23.57	37.96
	4	85.13	52.50	34.40	54.63
	6	95.90	70.63	43.95	77.78
	8	100.0	93.75	56.69	86.11
	12		97.50	77.07	96.30
median knock down time (min)		2.14	3.55	5.49	3.63
mortality in 1 day		73.8%	62.6%	59.1%	48.2%

Table I-B

Pyrethroids		Id	Id*	natur. Pyrethrins	Ib
R=		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		$-\text{C}_2\text{H}_5$
Time (min)	1	16.21%	30.77%	21.88%	10.16
	2	57.72	73.08	46.09	27.27
	3	81.30	90.00	65.63	47.73
	4	92.63	99.23	75.78	67.42
	6	100.0	100.0	85.16	85.61
	8			89.06	91.67
	12			97.66	93.49
median knock down time (min)		1.77	1.27	2.09	2.95
mortality in 1 day		79.6%	83.8%	82.7%	87.8%

* ester of natural d-*trans*-chrysanthemum-monocarboxylic acid.

の如くである。標準には allyl-cinerin をとり、有効度は TK-50 equivalent で示す。

Table I-C

Pyrethroids		Id	Ic	Ia	Ig
R=		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Time (min)	1	17.39%	3.49%	2.17%	5.00%
	2	45.65	6.98	13.04	10.01
	3	67.39	26.74	19.57	15.00
	4	90.22	34.88	30.44	30.11
	6	109.0	56.93	71.74	52.50
	8		81.40	94.78	75.00
	12		100.0	95.65	92.50
median knock down time (min), T		2.08	4.78	4.78	5.37
mortality in 1 day		78.6%	67.3%	76.2%	10.0%

Table II

Median knock down time equivalent \bar{T}/T to common house fly of Pyrethroids related to allyl-rethrin (Id) in kerosene (50mg/100cc) space spray.

Id	Ia	Ib	Ic	Ie	If	Ig	Id(natur. acid)	Natural Pyrethrins
1	0.44	0.60	0.44	0.59	0.39	2.25	1.27	0.85

Table III に掲げなかつたが合成した化合物で落下仰転虫数率50%以下であつたものは、 $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_2 \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{R} = \text{C}_1 \sim \text{C}_5$ の alkyl 及 alkenyl), $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の aliphatic alcohols, naphthols, thymols, nitrophenols 等の第一-萜酸エステルである。

猶 natural pyrethrins, allyl-cinerin, ethyl-cinerin のアカイエカの蛹に対する殺虫力比較、線香燻煙とした場合のアカイエカ成虫に対する落下率等に就いて行つた生物試験の詳細は別に長沢が報告するのでこゝには省略する。

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る。生物試験に

就ては長沢純夫氏に負ふ所が大である。又、篠原照巳、植田穰三両君の御助力を得た。併せて感謝の意を表する。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並びに大日本除虫菊株式会社、株式会社木村製薬所、株式会社天下回春堂に仰いだ。

Résumé

Relation of chemical structure to toxicity of pyrethrins and its homologues has not been established. Furity of the specimen used, mo-

Table III.

Median knock down time equivalent to house fly of pyrethroids related to allyl-rethrin in kerosene (200mg/100 cc) space spray and mortality in 1 day.

Chrysanthemumates of.	TK-50 equivalent.	mortality (%)
piperonyl alcohol	0.38	16.1
vanillin	0.15	23.6
anisic alcohol	0.18	30.8
guajacol	0.13	20.0
eugenol	0.17	24.6
benzyl alcohol	0.16	33.2
phenyl ethyl alcohol	0.13	23.2
menthol	0.14	12.0
borneol	0.18	40.9
cyclohexanol	0.17	31.9
methylcyclohexanol	0.14	9.3
diethylamino ethanol	0.14	31.0
furfuryl carbinol	0.21	18.5
dimethylhexenol	0.18	20.8
allyl rethrolonè	1	54.9

de of application, species of insects, method of biological testing and statistical treatment are the factors affecting the results obtained by toxicity test. The results obtained by many investigators are now of qualitative value. Chrysanthemum-mono- or di-carboxylic acid, the terpenic acid containing the cyclopropane ring in the molecule, as the acidic component,

and cyclopentenolone with unsaturated 2-side chain, as alcoholic component, have been said to be indispensable for the toxicity of pyrethrins. The authors have synthesized lower alkyl- and alkenyl-cinerin homologues from the corresponding rethrolones and synthetic chrysanthemoyl chloride in the presence of dry pyridine (or quinoline, dimethylaniline) in dry benzene. Fifty kinds of Pyrethroids have also been synthesized from aromatic, aliphatic, terpenic alcohols, dialkylamino-ethylalcohols, monoalkyl-ethyleneglycols and chrysanthemoyl chloride in an analogous manner. Insecticidal activity of these compounds has been tested against the common house fly in kerosene space spray, knock down time effectiveness of the compounds related to allylci-

nerin being checked statistically by Bliss' probit transformation method.

- 1) Staudinger, Helv. 7, 448 (1924). Haller, J. Econ. Ent. 31:276 (1938). Green, J. Soc. Chem. Ind. 61, 173(1942). LaForge, J. Org. Chem. 12, 199 (1947)
- 2) 本誌, 16, 116 (1951)
- 3) 本誌, 16, 111 (1951)
- 4) 本誌, 16, 103 (1951)
- 5) 本誌, 16, 109 (1951)
- 6) 本誌, 16, 176 (1951)
- 7) Staudinger, Helv. 7, 201(1942)
- 8) Staudinger, loc. cit., Tattersfield, J. Agr. Sci. 19, 263 (1929). Haller, J. A. C. S. 59, 1678(1937). Laforge, loc. cit.
- 9) 若園, 農化, 18, 766 (1942)
- 10) Bliss, Ann. App. Biol. 24, 815(1937)

On the Difference of Knock Down Effect Between DDT Powders Prepared with Volclay Bentonite and Panther Creek Bentonite to Adults of the Common Housefly (*Musca domestica* L.). Studies on the Biological Assay of Insecticides. XI Sumio NAGAWA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Ohsaka.). Received Sep. 7, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 157, 1951 (with English résumé, 161).

27. Volclay Bentonite と Panther Creek Bentonite を担体とした DDT 粉剤のイエバエ成虫を落下仰転せしめる効力の相違について。殺虫剤の生物試験にかんする研究。第11報。長沢純夫(京都大学化学研究所武居研究室) 26.9.7受理

I 緒言

この論文の一部はすでに講演をもつて発表した^{5,6)}が、つぎのふたつのことからをのべようとするのが本文のおもな目的である。すなわち、さきにアズキゾウムシにたいして同一の致死効果をしめすことがたしかめられた Volclay, および Panther Creek のふたつの bentonite は、これを DDT の担体にもちいたときにその効力がどのようにかわるかということ、粉剤をこしらえるとき、ただ単に DDT と担体とを機械的に混合する方法をとつたものと、あらかじめ DDT を揮発性の溶剤にとかしておいて、それに担体をいれ、一緒にしみわたらせてから溶剤を揮発せしめて粉剤とする方法によつたものと、その効力がどのようにちがってくるかをしらべたものである。

本文にはいるにさきだち、終始御懇篤なる御指導と御援助をたまわつた大野稔博士、ならびに実験の助力と数値の計算に盡力せられた吉信翠嬢に深甚の謝意を表するとともに、貴重な資料を分譲せられた American Colloid Company にあつく御礼申しあげる次

第である。

II 実験材料

(1) 供試薬剤。担体としてもちいた Volclay および Panther Creek ふたつの bentonite については、さきにその性質の概要をしるしておいたが、これを担体とする所要濃度の ρ が DDT (mp. 107°~108°) 粉剤の調製は重量比をもつてし、機械的の混合は乳鉢により、溶剤をもつてする溶液混合法 (coating) には benzol をもちいた。粒度は Tyler の標準篩 325 mesh を全通したものであるが詳細なる粒度分布はあきらかでない。

(2) 供試昆虫。羽化後 4~5 日をへた健全なるイエバエ *Musca domestica* L. をもちいたが、この飼育環境条件はさきに長澤・漆葉⁷⁾によつてしるされたところとおなじである。

III 実験装置と方法

実験装置方法ともまた、長沢・高野⁸⁾によつてしるされたところ、処理薬量を 0.1g とした以外はた