

Sample B (No8-No16)

Sample(g)	γ -BHC(mg)	mp.	γ (%)
1.800	32.0	109-110°	17.7
1.802	31.0	109.5-110.5°	17.2
1.800	32.3	108.5-109.5°	17.9

又この反応で酸素の阻害作用は顯著に認められ酸素の置換が不十分なときは反応率は低く、生成した結晶は橙色を帯びその γ 含量も低い。

総括

無声放電の電場内で光線を照射し乍らベンゼンと塩素を反応させ BHC を合成したがその γ 含量は16~18%で従来の光線法より約4~5割の増加を示した。又製品は臭気少くその品質は良好である。

本研究を行うに当つて武居教授の御指導と御鞭撻を賜つた事を厚く感謝する。又研究費の一部は文部省科学研究費によつたものであり謝意を表する。

文獻

- (1) 杉野喜一郎, 井上英一: 日化71, 343, 518(1950)
- (2) 中島 稔, 木岡 茂, 勝村安行: 防虫科学 13, 14 (1949)
- (3) Harris, T.H.: J. Assoc. Off. Agr. Chem. 32, 684 (1949)

Résumé

We studied on the synthesis of BHC by silent discharge and succeeded in preparing the technical BHC of high γ -content (16-18%).

As a preliminary test, we examined the effects

of light, temperature and mixture ratio of benzene and chlorine by using a small ozonizer-type reaction tube (70cm X 3.2cm).

In the absence of light, benzene was reacted with chlorine by silent discharge but its reaction velocity was very slow (Table 1), and so, light is necessary even in the case of silent discharge synthesis of BHC. It seemed to be moderate in this experiment that the reaction temperature is 20-30° and the mixture ratio (the weight ratio of benzene by chlorine) is 3-4. (Table 2 and 3)

Under these optimum conditions, we synthesized BHC by silent discharge in the light of 40 W fluorescent lamp (Table 4) and as a control test, we also synthesized BHC under the same conditions except no discharge. (Table 5)

By these experiments, it becomes clear that the γ -content of BHC prepared by silent discharge is 16-18% but by ordinary light method is 11-13%.

These experimental results were confirmed by the same test using a large reaction tube (110cm X 4.5cm; 20W fluorescent lamp), as shown in figure, (Table 6) In this table, γ -content of BHC is determined by both of the polarographic and partition chromatographic methods.

Chemical Studies on the Insecticidal Principle of "Haedokuso" *Phryma leptostachya* L.
Part I. The Distribution in the Plant and Isolation of the Insecticidal Principle. Motosuke KIKUTANI and Yasuyoshi OSHIMA (Biochemical Laboratory, Faculty of Agriculture, Kyushu University) Received Feb. 10, 1952, *Botyu-Kagaku* 17, 10, 1952 (with English résumé 14)

3. 蠅毒草有効成分の化学的研究 第1報 蠅毒草の殺蠅効果とその有効成分の単離
菊谷元資, 大島康義 (九州大学 農学部 生物化学研究室) 27. 2. 10 受理

緒言

ハイドクソウ *Phryma leptostachya* L. はハイドクソウ科 *Phrymaceae* に属する一属一種の多年生草本で、主として林野蔭陰等の湿地に自生し、その根は古くから蠅を殺すのに使はれている。なほ此の根を磨りつぶして米飯とよく練り混ぜて蠅を殺すのに使用している地方もある。この和名も恐らくこのやうな効力のあるところから得られたものと思はれる。然し一方この殺虫効果を否定しているものもある。即ち西川⁽¹⁾は實際的には殺蠅効力はないといひ、村瀬⁽²⁾は本植物

のエキスを紙に貼布して与へた場合、蠅を殺す力がないといつている。又北原⁽³⁾は駆虫植物検索の実験に於て本植物の水浸出液はエリミミズを殺す効果を認めなかつたと報告している。

又最近に至り木村⁽⁴⁾は全草より一新配糖体 m. p. 172°C の無色針状結晶を得、之が殺蠅力を有すると講演し、山口等⁽⁵⁾は殺虫効力 有する成分が多少あると報告、Heal, Rogers 等⁽⁶⁾は全草及び果実がカツオブシムシに対して可なりの効果あることを認め、又松沢⁽⁷⁾は根汁、根の煎汁についてその殺虫性を檢した結

果強力な殺虫効力を有すると報告している。この様に従来の結果がまちまちであるので改めてこの効果を検し、更にその有効成分の本態を極めんとして本実験を行つた。

我々は本植物の粉末或はエキスを米飯に混じて供飼して、本植物の各部に分け別々に殺虫効果を験した結果、有効成分は根部にのみ含有されることを認めた。この有効成分を殺虫試験で追跡しながら系統的に分離して木村の云ふ如き配糖体は得ることが出来なかつたが新鮮根のエーテル抽出物中の中性部分を鹼化して得た不鹼化物を液状クロマトグラフィを応用して殺虫力を有する m. p. 134 °C. の無色針状の結晶を分離した。之に Phrymarol と命名した。

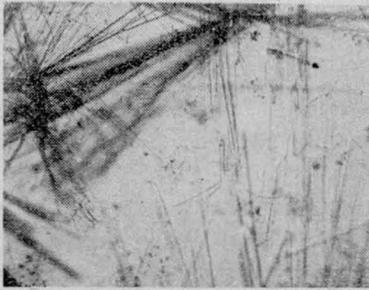


Fig. I Crystal of Phrymarol, the Insecticidal Principle of "Haed-oku-so". (x120).

Phrymarol は殺虫力を有するので (Table V) 蠅毒草の有効成分の中の一つと考へられ、その作用から接触毒ではなく、食毒に属するものと思はれる。

Phrymarol は Liebermann-Barchard 反応及び Tschugaev 反応⁽⁶⁾の陽性にして、又容易にデギトニドを製し得ること等からステリン系の物質であらうと思はれる。分析の結果から、その分子式は $C_{25}H_{42}O$ と推定される。この構造については目下研究中である。

実 験

I. 殺虫試験

(1) 供試昆虫：長沢、漆葉⁽⁷⁾の記載とほぼ同じ条件下で飼育した羽化後2日目のイエバイ *Musca domestica* L. を用いた。

(2) 供試材料：使用した蠅毒草は福岡県八女郡田代附近、同県糟屋郡篠栗附近、熊本県鹿本郡山鹿附近同県球摩郡湯前附近の各地に自生せるものを7月上旬乃至11月上旬にわたつて採集したものである。本植物に酷

似した植物が附近に多いため、長い花莖を抜き出し、淡紫色の細花を対生せる時期、或は下垂して著生する果実を結んだ時期を選んで採集し、誤を生じないようにした。

試料植物を採集して直ちに新鮮品を用いたものと、通風乾燥器を用いて室温にて約3時間乾燥後粉碎したものを使用した。

(3) 試験方法

(a) 実験装置：ペトリシャーレで上下に蓋をした直径約9cm、高さ約15cmの金網製円筒を用いた。下の蓋をずらして供試昆虫を導入、又は蛹を予め入れておいて羽化せしめる。1回の試験に供するイエバイは5~20匹である。

(b) 実験方法：温度約22°±2°Cの恒温室中にイエバイ及び食飼を入れた前記装置を入れておく。落下転倒及び斃死する個体を1, 6, 12, 18, 24時間目に記録し、1資料につき3~5回の実験を繰返し、その結果を集積した。

(c) 供試飼料：飼料中の有効成分の濃度をほぼ一定にするため原試料に換算してその重量の2倍量の米飯を加えて練りませ、水を加減して糊状の稠度となして供飼した。

(4) 殺虫試験結果

(a) 植物体各部に於ける殺虫成分の分布：新鮮な全草を根、莖及び葉の3部分に分けて磨りつぶし、特に根部のみは搾汁及び乾燥粉末をも実験に供した。結果は第1表に示す。

有効成分の殆ど大部分は根部に含有されており、他部位は全く含有されていない。乾燥根は生根に比し、わずかに効力が劣るが有効成分は失はれていない。

乾燥根の貯蔵日数及び貯蔵形態により、どの程度、有効成分が保持されるか試験を行つた結果は第2表に示す。

即ち粉末にして6ヶ月間貯蔵したものは効力が殆ど失はれているが、そのまゝの形で乾燥貯蔵したものは

Table I. Mortality (%) of the common housefly by each part of the plant.

Material	Root	Root juice	Dry root	Leaf	Stalk	
Number of insects	50	50	50	30	30	
Number of experiments	5	5	5	3	3	
Time (hours)	1	40.0	39.0	20.0	0.0	0.0
	6	64.0	66.0	32.0	0.0	0.0
	13	86.0	82.0	50.0	0.0	0.0
	18	90.0	100.0	74.0	0.0	0.0
	24	100.0	100.0	92.0	0.0	0.0

Table II. Mortality of the common housefly by the dry materials

Material		Powdered after ventilation for 3 hours	Keeped for 6 months	Keeped for 6 months as the powder
Number of insects		30	30	30
Number of experiments		3	3	3
Time (hours)	1	20.0	3.3	0.0
	6	30.0	13.3	3.3
	12	50.0	23.3	3.3
	18	73.3	70.0	13.3
	24	90.0	70.0	16.7

Table III. Mortality of the common housefly by the water extracts

Material		Cold water extract	Residue	Hot water extract	Residue
Number of insects		30	30	30	30
Number of experiments		3	3	3	3
Time (hours)	1	0.0	10.0	0.0	20.0
	6	0.0	26.7	0.0	23.4
	12	0.0	40.0	0.0	60.0
	18	0.0	90.0	0.0	93.4
	24	6.7	90.0	3.3	100.0

Table IV. Mortality of the common housefly by the some organic solvent extracts

Material		Ether ext.	Residue	Aceton ext.	Residue	Be zenc ext.	Residue	Methanol ext.	Residue	Ethanol ext.	Residue
Number of insects		50	20	30	30	30	30	30	30	30	30
Number of experiments		5	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Time (hours)	1	26.0	0.0	20.0	0.0	33.3	0.0	40.0	0.0	23.3	0.0
	6	54.0	0.0	50.0	0.0	70.0	0.0	50.0	0.0	40.0	0.0
	12	78.0	0.0	80.0	0.0	80.0	0.0	66.7	0.0	60.0	0.0
	18	90.0	0.0	90.0	0.0	100.0	0.0	83.3	0.0	76.7	0.0
	24	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	96.7	0.0

尚かなりの効力を保持している。

(b) 各種溶媒による抽出液の殺虫試験結果：前述の如く有効成分は殆ど根部に存することが分つたので以下根部を諸種の溶媒にて抽出を行い、如何なる溶媒に有効成分が移行するか試験した結果は第3、第4表の如くである。

但しこの場合の試料は如何なる溶媒に抽出されるかが目的であるので強力な殺蠅力を有する汁液の混入を

避けるために乾燥根粉末を用いた。又酸及びアルカリ水溶液抽出も行ったが殺蠅効果はなかつたので表示しなかつた。

この結果によれば有効成分は水溶性でない。又酸或はアルカリ可溶性でもないから中性のものと考えられる。又熱水抽出残渣がなほ強力な殺蠅力を有する点から考へると 100°C 位までの温度には可なり安定である。

一方有効成分は有機溶媒に

より完全に抽出されることが判つた。

II. 有効成分の抽出

(1) 抽出、分離：新鮮根3Kg をエーテルにてもはや着色しなくなるまで繰返し抽出して緑褐色の抽出液を得た。こゝに得たエーテル抽出液を合して、エーテルを溜去し、全容を約 1L に濃縮し、之を5%硫酸にて振盪する。こゝに得られた硫酸溶液は中和して析出する物質が僅少であつたため無視した。次いでエーテル層は水にて充分洗滌の後5%炭酸ソーダ溶液と振る。アルカリ層は赤褐色に着色し、相当の量が転溶して来る。アルカリ層が着色しなくなるまで繰返し、炭酸ソーダ溶液層を合して中和、析出する物質をエーテルに転溶せしめ、水洗、脱水後エーテルを溜去して

淡黄色の粉末を得、之を Fraction I として殺虫試験に供した。

炭酸ソーダ液層と分離したエーテル層は更に1%苛性ソーダ溶液と振る。この苛性ソーダ液層も中和後の析出物僅少のため無視した。

かくして酸及びアルカリで抽出した後のエーテル層を充分水洗、脱水後エーテルを溜去すると淡褐色樹脂状の中性物質約 10g が得られる。このものは充分乾

燥してつき碎けば粉末状になる。之を Fraction II として殺虫試験に供した。

上記中性物質を 1/2 N 酒精性加里にて沸騰湯煎上にて30分間加熱して鹼化する、不鹼化物をエーテルにて抽出、水洗、脱水後エーテルを溜去し、流動パラフィン乾燥器中にて乾燥すると淡黄褐色結晶性粉末の不鹼化物を得る。之を FractionIIa とする。収量は中性物質 10 g より不鹼化物 6.72g (67.2%)、鹼化物 3.28g (3.28%) である。

不鹼化物の液状クロマトグラフィによる精製：吸着剤としては武田製クロマトグラフィ用活性アルミナを用い、高さ 12cm、内径 2cm のガラス管にアルミナをつめ吸着柱とする。溶剤としては Benzine : Benzene = 1 : 1 を、抽出剤としては Benzine : Benzene : Methanol (al solute) = 25 : 25 : 0.1 を用いて上記不鹼化物 2g を溶剤にこかし、上部から滴下すると最上部に緑色、下部へ橙色、淡赤色、褐色、黄色の順に着色した吸着層が表はれる。吸着が終つたら溶出溶媒を流下させると吸着層の最下部の黄色層のみが溶出されて来る。この溶剤にて溶出される物質を全部流出させ、流出液を合し、溶媒を溜去すると黄白色樹脂状物質が得られる。之を Fraction IIIb とする。之を醋酸エチルと80%酒精の等量混液に温めて溶解して放冷、部置すると無色針状の結晶 m. p. 132~134°C が約25 mg 得られる。(Fig. I) この結晶を Phrymarol と命名した。

(2) 各 Fraction の殺虫試験結果：有効成分抽出過程に於ける各 Fraction の殺虫効果を前記と同様にして験した結果は第5表に示す。

有効物質は中性部にあつて、しかも不鹼化物であることは明らかである。純粹な Phrymarol が Fract. IIb より若干効力の劣るのは、之以外にもなほ有効成分があるか、或は混在する他の物質の協力効果がある爲であろうと思はれる。

Table V. Mortality of the common housefly by the each fraction in case of the extraction

Material	Fract. I	Fract. II	Fract. IIa	Fract. IIb	Phrymarol
Number of insects	37	60	50	75	50
Number of experiments	3	5	5	5	5
Time (hours)	1	0.0	5.0	14.0	0.0
	6	0.0	20.0	20.0	13.3
	12	0.0	60.0	60.0	46.7
	18	8.1	83.3	78.0	60.3
	24	13.5	100.0	88.0	94.7

(3) Phrymarol の分析及び性質

Analysis of Phrymarol :

	C%	H%	M
Found	83.20	12.95	365
Calc. C ₂₅ H ₄₂ O	83.72	11.81	358

Specific Rotatory Power : $[\alpha]_D^{20} = -26.31^\circ$

Phrymarol Acetate.

無水醋酸と沸騰湯煎上にて30分間加熱後、放冷すると菱板状の無色結晶が析出する。酒精より再結晶する。m. p. 118°C

Analysis of Acetate.

	C%	H%	COCH ₃ %	M
Found	81.64	11.37	10.45	408
Calc. C ₂₅ H ₄₁ O(COCH ₃)	80.93	11.09	10.75	400

Digitonid.

Phrymarol の 94% 酒精溶液に Digitonin の 94% 酒精溶液 (濃度 1%) を加へれば直ちに無色針状結晶を析出する。

m. p. 195°~202°(d)

Analysis of Digitonid.

	C%	H%
Found	60.86	8.02
Calc. C ₅₅ H ₉₆ O ₂₉ · C ₂₅ H ₄₂ O	61.07	8.39
〃 C ₅₅ H ₈₄ O ₂₃ · C ₂₅ H ₄₂ O	61.49	8.77

Phrymarol の呈色反応：

Liebermann-Barchard 反応 — クロロホルム層は淡赤→紫→青→青緑色を示す。

Tschugaev 反応⁽⁶⁾ — 60°C で淡紫紅色、110°C で汚青色を示す。

二重結合の検出：

臭素の脱色 — 四塩化炭素にこかし、臭素の四塩化炭素溶液を加へると直ちに脱色する。臭素化物は未だ得ていない。

過マンガン酸加里の脱色 — アセトンにこかして置いて過マンガン酸加里溶液を加へると直ちに脱色する。

テトラニトロメタンによる呈色 — 酒精溶液にしてテトラニトロメタンを 1 滴加へると黄色に着色す。

以上の事実から二重結合が存在することは確実である。

考 察

殺虫試験は抽出過程に於ける成分の轉移を知るのを主たる目的としたものであつたので、その方法に多少の不備はまぬがれなかつたが、一応はその効果を験する目的は達し得たと思はれる。抽出過程

の進むに従つて純化されているにかゝらず、有効抽出分の殺虫効果が劣つて来るのはやはり供試飼料の調製の不備もあると思はれる。今後一考を要する点である。Phrymarolはその分子式を定めることは出来たが未だ試料僅少のため構造決定に至つていないが、種々の呈色反応やデヒトニド生成からはステリン系の物質と予想される。なほその分子中には臭素の吸収、テトラニトロメタンによる呈色、過マンガン酸加里の脱色等により二重結合の存在、アセテート生成により水酸基の存在することが知られる。

ステリン系物質の殺虫性については未だ寡聞にして知らないのでその殺虫機構についても今後の研究にまたねばならない。

実験に当り田村太郎、柏司両氏に御助力を得、試料採集に本学演習林大野俊一教授、渡辺博恭、山本竜人両氏の御援助を得た。併せて感謝の意を表す。又種々御教示いただき、且投稿の機会を与へられた京都大学武居三吉教授に厚く謝意を表す。研究費の一部は文部省科学研究費に仰いだ。厚く謝意を表す。

文 献

- (1) 西川義方; 日新医学, 9, 1427 (1920)
- (2) 村瀬三千男; 内外植物原色大図鑑, 127頁 (1944)
- (3) 北原増雄; 岐阜農専学術雑誌, 55号, 1頁 (1946)
- (4) 木村雄四郎; 日本薬劑師協会学術大会講演 (昭和23年10月)
- (5) 山口一孝, 鈴木 猛, 佐々学, 飯田鈴吉; 防虫科学, 15-J, 39(1950), 15-II, 62(1950)
- (6) Hea I, R. E. & Rogers, E. F., Lloydia

- (A Quarterly J. of Biol. Sci.), 13, 133, 159 (1950).
- (7) 松沢 寛; 防虫科学, 16-III, 143 (1951)
- (8) Tschugaev, Chem. Ztg.; 1900, 342.
- (9) 刈米達夫, 橋本庸平; 薬学雑誌, 70, 724 (1950)
- (10) 長沢純夫, 漆葉千鶴子; 防虫科学, 14, 31 (1949)

résumé

The insecticidal principle of "Haedokuso" *Phryma leptostachya* L. against the common housefly has been contained in the fresh and dry root of the plant (Table I, II) and extracted by organic solvents (Table III, IV). It has contained in the neutral part (Fract. II) but not in acidic (Fract. I) or alkali part of the ether extract and separated from the unsaponifiable matter (Fract. IIa) and purified by the liquid chromatography on the alumina (Fract. IIb).

An insecticidal principle which is seemed a kind of stomach poison against the common housefly has been isolated in a crystalline state as shown in Fig. I and named it Phrymarol.

Phrymarol was fine colorless needles; m. p. 134°C. From analytical data and molecular weight of Phrymarol and its acetate, the empirical formula was determined as $C_{25}H_{42}O$. Judging from its characteristics (Liebermann-Barchard and Tschugaev color reaction positive), it seemed probable that it was a kind of sterine.

On the Relation Between the Particle Shape of Powder of Calcium Carbonate and its Lethal Effect to Adults of the Azuki Bean Weevil (*Callosobruchus chinensis* L.), and the Difference of Knock Down Effect Between DDT Powders Prepared with these Calcium Carbonates to Adults of the Common Housefly (*Musca domestica* L.). Studies on the Biological Assay of Insecticides. XIX. Sumio NAGASAWA and Masafumi ARAKAWA (Takei and Suito Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Ohsaka). Received Feb. 10, 1952. *Botyu-Kagaku* 17, 14, 1952. (with English résumé, 19).

4. 形状のことなる炭酸カルシウム微粉のアズキノウムシ成虫にたいする致死作用と、これを担体とした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19報。長沢純夫・荒川正文 (京都大学化学研究所 武居および水渡研究室)。27. 2. 10 受理

I. 緒 言

いわゆる“不活性”物質微粉それ自体の昆虫にたいする致死作用、乃至は、これを担体とする諸種殺虫剤

粉体の有効度が、微粉粒子の形状によつて相違することにはやくから指摘せられているところであるが、筆者らもまた炭酸カルシウムの微粉粒子について同様の