

今日まで筆者がもちいてきた内径 20cm, 高さ 43, 5 cm の撒粉降下装置は, どの程度までこれを小型化しうるかをしるために, この実験はおこなわれたものである。その結果, 直径 5 cm のゴム栓を有するガラス製の底板をもちい, イエバエを供試昆虫とした場合, DDT 粉剤の検定にかんするかぎり直径 14.29 cm 程度がこれを小型化して使用しうる最小限のものであると結論される。

VII. 引用文献

- (1) Anonymous. (1947)-Soap Rule Book. 1947 : 207-210.
- (2) Bliss, C. I. (1937)-Ann. App. Biol. 24 : 815-852.
- (3) Campbell, F. L. & W. N. Sullivan. (1934) -U. S. Dept. Agr. Bur. Ent. Circ. ET-11, Mimeo. 4p.
- (4) Campbell, F. L., W. N. Sullivan & H. A. Jones. (1934)-Soap 10 (3) : 81-83, 85, 87, 103, 105, 107.
- (5) Campbell, F. L., W. N. Sullivan & H. A. Jones. (1934)-Soap 10(4) : 83, 85, 103, 105.
- (6) Campbell, F. L. & W. N. Sullivan. (1938) -Soap Sanit. Chem. 14 (6) : 119-125, 149.
- (7) Jones, H. A., F. L. Campbell & W. N. Sullivan. (1935)-Soap 11 (9) : 101, 103, 105, 107, 109.
- (8) 長沢純夫・高野武之助 (1950)-防虫科学 15 : 46-53.
- (9) 長沢純夫 (1951)-京都大学化学研究所報告 24 : 32-41.
- (10) 長沢純夫 (1952)-防虫科学 17 : 99-103.
- (11) Ostwald, W. (1909)-Pflügers Arch. ges. Physiol. 120 : 19.
- (12) Peet, C. H. & A. G. Grady. (1928)-Jour.

Econ. Ent. 21 : 612-617

- (13) Potter, C. & K. S. Hocking. (1939)-Ann. App. Biol. 26:348-364.
- (14) Richardson, H. H. (1931)-Jour. Econ. Ent. 24:97-105.
- (15) Tattersfield, F. & H. M. Morris. (1924)-Bull. Ent. Res. 14 : 223-233.
- (16) Zermuehlen, A. E. & T. C. Allen. (1936)-Soap 12(6) : 105-107.

Résumé

This experiment was carried out to find the minimum size of the settling dust apparatus which is able to evaluate the effectiveness of DDT powder using adults of the common housefly (*Musca domestica* L.). From the result of experiment the writer concluded that the apparatus of base area of 14.29cm in diameter is the minimum size for that apparatus. It is considered that the rubber plug of 5cm in diameter holed in base plate have an large effect on the speed of knock down of the common housefly. As the housefly is able to keep its normal posture on the rubber plug for longer time than on the glass plate comparatively. Due to the relative area of glass plate to rubber plug in the apparatus of base area of below 14.29cm in diameter is smaller than that in the apparatus of base area of above 14.29 cm we can not evaluate the true effectiveness of knock down of DDT powder to adults of the common housefly by the apparatus having the base area below 14.29cm in diameter.

Studies on Synergist for Insecticides IX. On the Synergistic Action of the Some Compounds Containing Two 3,4-Methylenedioxyphenyl Groups with Pyrethrins. Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University) Received Nov. 7, 1952. *Botyu-Kagaku* 17, 143, 1952. (with English résumé 147)

25 農薬の共力剤に関する研究(第9報) 2箇の 3,4-Methylenedioxyphenyl 基を有する数種化合物のピレトリンに対する共力効果に就て 松原弘道(岐阜大学 農学部 農芸化学教室) 27. 11. 7. 受理

2 箇の 3,4-methylenedioxyphenyl 基 (3,4-me. ph.g.) を有する化合物で pyrethrins に対し共力効果を有するものは, 天然物では sesamin (I R₁=H; R₂, R₃=-O-CH₂-O-), ⁽¹⁾ asarinin (I R₁=H; R₂, R₃=-O-CH₂-O-) 及び hinokinin (II R₁, R₂=

-O-CH₂-O-)⁽²⁾ 等であるが, 前二者の化学構造と pyrethrins に対する共力効果との関係は HALLER et al. ⁽¹⁾ により詳細に研究され, pyrethrins に対し共力効果を有する為には 3,4-me. ph. g. が必要であるとの結論を得, 此の系列の共力剤発見の端緒となつた。

其後2箇の 3, 4-me. ph. g. を有する化合物の pyrethrins に対する共力効果に就て SYNERHOIM et al.⁹⁾ の piperonyl piperate, 中山¹⁰⁾ の piperonyl piperonylate に関する研究の外これに関する研究は無い様である。

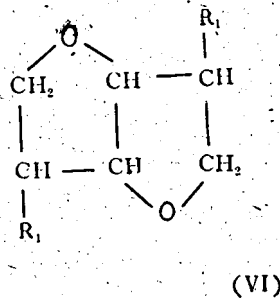
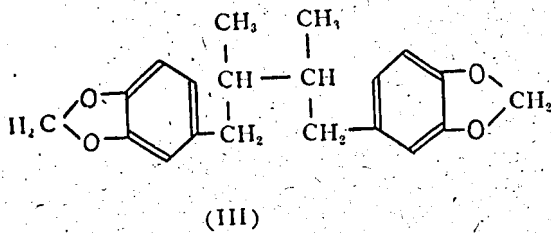
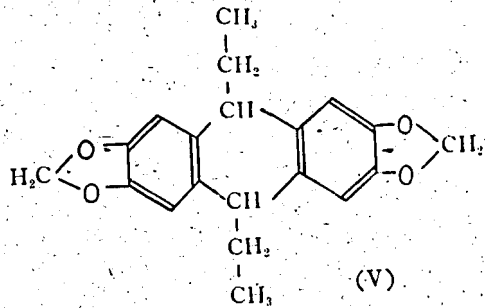
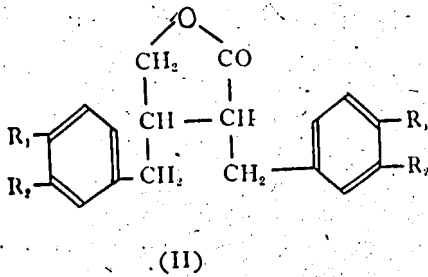
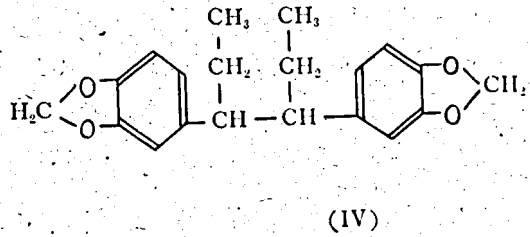
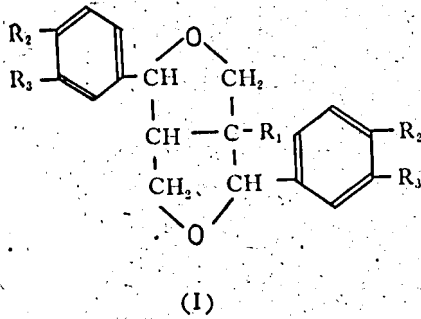
著者は *L*-asarinin 及び hinokinin の如き天然物の外2箇の 3, 4-me. ph. g. を有する数種化合物と除虫菊粉との混合粉剤をイエバエに適用し其の落下仰臥効果から、其れ等の化学構造と pyrethrins に対する共力効果との関係に就て若干の知見を得たので此処に報告する。

である matairesinol (II $R_1 = -OH$, $R_2 = -OCH_3$), 及び dimethylmatairesinol (II $R_1, R_2 = -OCH_3$), 又 sesamin 及び asarinin の中心核 (central nucleus) の近縁化合物である *iso*-mannide (VI $R_1 = -OH$), *iso*-mannide 2,5-dimethylether (VI $R_1 = -OCH_3$) *iso*-mannide 2,5-dichloride (VI $R_1 = -Cl$) の pyrethrins に対する共力効果に就て研究しているのを知つた。

実 験

I. 供試薬剤

a) 除虫菊粉, piperonyl butoxide 及び talc



尙本研究完了後 KERR¹¹⁾ が sesamin 及び asarinin の近縁化合物である eudesmin (I $R_1 = H$, $R_2, R_3 = -OCH_3$), gmelinol 及び *iso*-gmelinol (I $R_1 = OH$, $R_2, R_3 = -OCH_3$), hinokinin の近縁化合物

之等諸物質は第7報¹²⁾ で用いたものと同一のものである。

b) 2箇の 3, 4-me. ph. g. を有する諸化合物之等化合物の構造及び特数は第1表に示す通りである。

第1表の化合物中 I_a 及び II_a は第1報⁶⁾ に於て用ひたものと同一のものであり、III は桐原賢明氏、IV_m 及び IV_r は矢戸圭一氏、V は中山弘美氏により大々合成され著者に恵與せられたものである。此の

これと中山氏のを混融しても mp の降下なく後者の構造は V であることを認めた。

II. 供試粉剤の調整法

粉剤の組成は第2表に示す様に pyrethrins (除虫

Table 1. The chemical structure and characteristics of the compounds tested.

Code sign of compounds tested	Compounds	Structural formula	mp °C
I _a	L-asarinin	I R ₁ =H R ₂ , R ₃ =-O-CH ₂ -O-	122~123
II _a	hinokinin	II R ₁ , R ₂ =-O-CH ₂ -O-	54~55
III	2,3-dipiperonylbutane	III	73~74
IV _m	meso-3,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-hexane	IV	178.5~179.5
IV _r	racemi-3,4-bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-hexane	IV	83~85
V	di-iso-safrol, 2,3; 6,7-bis-methylenedioxy-9,10-diethyl dihydroanthracene	V	144~145

内 IV_r は meso, racemi 混合体から可及的 meso 体結晶を分離した母液を蒸溜して得た半固体 (15°) で、83~85° で透明に熔融する主として racemi 体と思はれるものであり、又 iso-safrol の dimer には両 phenyl 基の間に cyclohexane の中心核を有する構造も考へられるが、著者は ANGELI 及び MALE⁷⁾ の方法により iso-safrol とアルコール性塩化水素とから mp 145~146° の di-iso safrol (V) を合成し、

菊粉として使用) を 0.092% としこれに2箇の3,4-me. ph. g. を有する各種化合物を 0.80% 加へ、又比較の爲同量の piperonyl butoxide を加へた粉剤も調製した。調製は第7報⁶⁾ に述べた方法に準じて行ひ、且各化合物の溶解には IV_m 及び IV_r の熱ベンゾール、II_a のアセトン以外は総てエーテルを用ひた。

III. 供試昆虫

第7報⁶⁾ の場合と同様のイエバエ *Musca domestica* L.

Table 2. The time-percent knock-down table of adults of the common housefly for the synergized pyrethrum dusts with the compounds having two 3,4-methylenedioxyphenyl groups.

Code sign of dusts tested		A ₁	B	C	D	E	A ₂	F	G	H
Active ingredient	Pyrethrins%	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092
	Synergist%	—	III 0.800	IV _m 0.800	IV _r 0.800	V 0.800	—	I _a 0.800	II _a 0.800	pip. but. 0.800
Number of experiments		1	1	1	1	1	5	5	5	5
Number of individuals		50	41	38	39	36	213	229	234	203
Time (min.)	1	4.00	4.88	0.00	5.13	0.00	2.82	3.06	0.43	4.43
	2	8.00	7.32	0.00	7.69	2.78	5.63	4.80	6.41	18.23
	3	8.00	9.76	0.00	7.09	5.56	5.63	5.68	7.69	22.66
	4	8.00	12.20	5.26	7.69	5.56	5.63	6.11	8.12	33.50
	6	12.00	12.20	5.25	7.69	8.33	6.57	7.86	11.54	50.74
	8	14.00	12.00	7.90	10.26	8.33	10.33	12.65	16.67	77.34
	12	22.00	24.39	7.90	10.26	16.67	13.15	17.47	30.34	96.55
	16	36.00	24.39	7.90	10.26	19.45	18.78	26.64	37.61	100.00
	24	44.00	41.46	21.05	25.67	33.33	28.64	50.66	50.85	100.00
	32	50.00	56.10	34.21	41.03	47.22	37.08	65.07	55.12	100.00

成虫を使用した。

IV. 実験装置及び方法

実験装置及び方法共に長沢, 高野⁶⁾により報告せられたものと処理薬量を 0.1g とした以外は略同じであり, 又実験室温は 19°±1° であつた。

V. 実験結果

供試各粉剤の組成, 処理時間と致落下仰蚊虫数率との関係は第2表の如くである。

尚 piperonyl butoxide 及び2箇の 3,4-me. ph. g. を有する諸化合物 0.8% 含有の単剤では何れの場合でも32分間に全くイエバエの落下仰蚊を示さなかつた。

第2表の結果の内粉剤 A, B, C, D 及び E に於ける成績を log-probability paper 上にプロットして得た予備回帰線から判定すれば, 化合物 III, IV_m, IV_r 及び V は何れも pyrethrins に対して全く共力効果を示さない事が明かである。粉剤 F 及び G 即ち化合物 I_a 及び II_a に於ては第1報⁵⁾にて報告した除虫菊石鹼液と同様に, 粉剤に於ても pyrethrins に対して共力効果を示すのが観察される。此の粉剤 A₂, F, G 及び H の実験結果を Bliss の probit 法により整理すると第3表の通りである。

る共力効果の方が II_a のそれより僅かに大であるが, 第1報⁵⁾に於ける蚜虫に対する除虫菊石鹼液ではこれと反対の結果を得ている。これは致落下仰蚊効果と致死効果, 供試昆虫及び適用形式等の相違に原因するものと思はれる。

以上の様に pyrethrins に対し僅かの共力作用を有する iso-safrol 及び safrol が2分子縮合したと考へられる III, IV_m, IV_r 及び V は官能基である 3,4-me. ph. g. を2箇有する化合物であるにも拘らず pyrethrins に対し全く共力作用を示さない事から, 先に中山⁴⁾は piperonyl piperonylate が全く pyrethrins に対し共力作用がなく, 又 SYNERHOLM et al.⁶⁾は piperonyl piperate が benzyl piperate より共力効果が劣る事を報告している引により裏書される様に 3,4-me. ph.g. 1箇を有する化合物に更に1箇の 3,4-me. ph.g. を結合せしめても其の共力作用を増加せしめる事にはならない様である。

斯の如く或化合物が pyrethrins に対し共力効果を有する為には 3,4-me. ph.g. を有する事は第一に必須条件ではあるが充分の条件ではなく, 中山⁴⁾による両 phenyl 基間のエステル結合, 本実験による III, IV_m 及び IV_r の両 phenyl 基間の2箇或は4箇の

Table 3. Characteristics of the time-knock down regression isodoses of adults of the common housefly for the pyrethrum dusts synergized with the compounds having the two 3,4-methylenedioxyphenyl groups, and piperonyl butoxide.

Code sign of dusts tested	Standard deviation σ	Regression coefficient b=1/σ	Absolute effectiveness		Relative effective. ess	
			Log median knock down time <i>t</i>	Median knock down time <i>T</i> (min.)	Median equivalent	
A ₂	0.62396	1.60265	1.72916	53.600	1.00000	0.11136
F	0.31046	3.22093	1.38182	24.089	2.22598	0.24778
G	0.54452	1.83648	1.39627	24.904	2.15226	0.23967
II	0.16415	6.09180	0.77588	5.969	8.98017	1.00000

こゝで *b* は時間 *T* を対数 *t*, 致落下仰蚊虫数率 *Y_k* を probit *y_k* に交換して求めた時間致落下仰蚊虫数率回帰線の方程式 $y_k = 5 + b(t - \bar{t})$ の角系数, 其の逆数 $1/b = \sigma$ は交換された抵抗性の正規分布曲線の標準偏差である。*t* は中央値で其の逆対数值 *T* は中央致落下仰蚊時間である。今此の中央致落下仰蚊時間を粉剤の有効度の指標とすれば第3表から, pyrethrins 含量 0.092% の除虫菊粉剤に 0.8% の I_a 及び II_a を添加する時は, 前者は pyrethrins の効力を 2.23 倍に, 後者はそれを 2.15 倍に増強し, 其の有効度は前者は piperonyl butoxide の 0.248 倍, 後者はその 0.241 倍に相当する事が示されている。斯の如く粉剤の状態では I_a の pyrethrins に対し

炭素直鎖に ethyl 或は methyl 側鎖の結合している構造及び V の *para* の位置に2箇の ethyl 側鎖を有する cyclohexadien の構造を有する場合は全く共力作用を示さず, 又共力作用を有する I_a 及び II_a の両 phenyl 基間の構造をみると, 前者は2箇縮合した tetrahydrofuran, 後者は γ -lactone 環を持ち, 何れも酸素を含む複素五員環である事から, それが pyrethrins に対し共力作用を示す為には此の様な複素環構造を持つ事も一つの必要条件ではないかと考へられる。

KERR⁶⁾ も 3,4-me. ph.g. 以外の構造も第二に重要である事を指摘している。これは HARVILL et al.⁶⁾ により *N*-cyclohexyl furyl-2-acrylamide

-butane, *meso*-, *racemi*-3, 4-bis (3, 4 methylenedioxyphenyl)-hexane and di-*iso*-safrol exhibited no synergistic action with pyrethrins, and that as far L-asarinin and hinokinin exhibited synergistic action with pyrethrins. Regarding the median knock-down time calculated the time-percent knock-down curve by probit method developed by Bliss as an index of the effectiveness of its dusts, the author observed the former to increase the effectiveness of pyrethrins as much as 2.23 times, and the latter 2.15 times, indicating that the one corresponds to 0.248 time of piperonyl butoxide, and 0.240 time of the same.

Thus, even some of the compounds contain-

ing the two methylenedioxyphenyl groups do not exhibit synergistic action with pyrethrins, and the increasing number of the methylenedioxyphenyl groups in molecule dose not contribute towards the increase of synergistic action. The existence of methylenedioxyphenyl group in molecule is the most important condition, and at the same time the occurrence of other chemical structure is quite indispensable, and finally the possession of a central nucleus with five-membered ring structure containing oxygen atom, between the two phenyl radicals, as seen in L-asarinin and hinokinin, is presumed to be one of the necessary conditions.

Studies on Synergist for Insecticides X. On the Synergistic Action of 2-Phenylcoumarone Derivatives and Degradation Products of Egonol With Pyrethrins.

Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University)

Received Nov. 7, 1952. *Botyu-Kagaku* 17, 148, 1952. (with English résumé 152)

26. 農薬の共力剤に関する研究 (第10報) 2-Phenylcoumarone 誘導体及びエゴノール分解生成物のピレトリンに対する共力効果に就て 松原弘道 (岐阜大学 農学部 農芸化学教室) 27. 11. 7. 受理

第7報¹⁾及び第9報²⁾に於て egonol が粉剤の状態では著者の研究した天然物中では piperine に次で pyrethrins に対して強い共力効果を示す事を報告したが、これは分子中に 3,4-methylenedioxyphenyl 基 (3,4-me.ph.g.) を有する事に因るものと考へられるが、第9報²⁾で述べた様に他の化学構造も恐らくこれに関連しているものと想像せられるので、egonol の基本骨格である 2-phenylcoumarone 及びその誘導体並に egonol の諸分解生成物と除虫菊粉との混合粉剤をイエバエ成虫に適用し、其の落下仰転効果からそれ等の化学構造と共力効果との関係に就て若干の知見を得たので此処に報告する。

尙本研究に於て意外にも egonol の分解生成物である styraxinolic acid が egonol 以上に pyrethrins に対し共力効果を示し更にこれと近縁化合物である dihydroconiferyl alcohol も亦可成りの共力効果を示す事を発見した。此の様な 3,4-me.ph.g. を有しない化合物が pyrethrins に対し比較的強力な共力効果を示すのは従来知られていなかった事で甚だ興味ある事実である。

実 験

I. 供試薬剤

a) 除虫菊粉 粉剤番号 A₁~H の調製に用ひたも

のは第7報¹⁾のものと同じのものであるが、A₂, I 及び J の粉剤には昭和27年度広島県産除虫菊粉を用ひた。其の有効成分含有量は pyrethrin I 0.44%, pyrethrin II 0.53%, total pyrethrins 0.97% (ベンゾール法)である。

b) talc 第7報¹⁾のものと同じのものである。

c) 2-phenylcoumarone 誘導体及び egonol の Table I. The characteristics of 2-phenylcoumarone derivatives and degradation products of egonol tested.

Code sign of structural formula	Compounds	mp °C (bp)
I	2-phenylcoumarone ³⁾	120
II	2-(3,4-methylenedioxyphenyl)coumarone ³⁾	102.0~102.5
III	egonol	117~118
IV	acetylegonol	107~108
V	acetylstyraxinic acid ⁴⁾	168
VI	styraxinolic acid ⁵⁾	171
VII	nor-egonolonidine acetate ⁵⁾	182~183
VIII	dihydro-coniferyl alcohol ⁶⁾	(196, 16mm)
IX	piperonylic acid	229~230