

- 13) Short; J. Chem. Soc., 1939, 1040
 14) LaForge; J. Org. Chem., 2, 54. Soap, 17, 95 (1941), 19, 100 (1943)
 15) LaForge; J. Org. Chem., 12, 199 (1947)
 16) Elliot; Pyrethrum Post, 2, No.3, 18 (1951)
 17) Ohno; Lecture read before the 55th Semi-annual Meeting of Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. (Jun. 11th. 1955)
 18) Vogel; J. Chem. Soc., 1946, 133, *ibid.* 1948 624, 658, 1804

綜 説

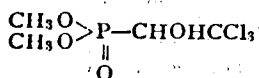
A New Insecticide "Dipterex". Masayuki HAMADA, *Botyu-Kagaku* 20, 156(1955)

25. 新殺虫剤 dipterex について。

浜田昌之

最近の含磷殺虫剤の研究は主として哺乳動物に対する毒性が少く而も殺虫作用の強い化合物の探究に向けられている。この傾向の現われの一つとして既に malathion, chlorthion 等が発見され実用に供されているわけであるが、更に最近 dipterex が発見され一部で試用されつつある。

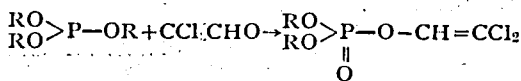
Dipterex は 1952年に Bayer L 13/59 と呼ばれた



化合物で化学構造は O, O-dimethyl 1-hydroxy-2,2,2-trichloroethylphosphonate

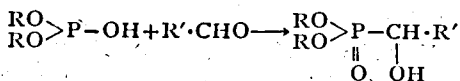
で哺乳動物に対する毒性が比較的少くイエバエの駆除、或いは家畜用等に特に有効と云われている。

合成: Chloral と trialkyl phosphite の縮合によって O, O-dialkyl O-(2,2-dichloroethenyl)-phosphate が得られることが知られているが、こゝに得ら



れる phosphate 類は何れも強い殺虫作用を有すると共に哺乳動物に対する毒性も強い^(1,2)。

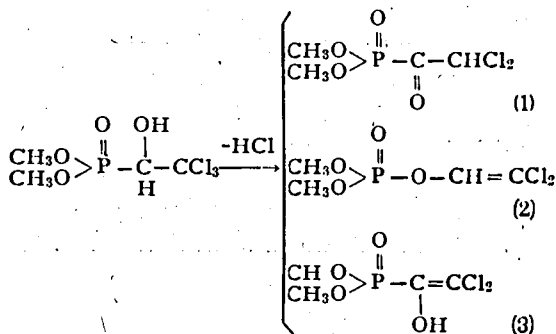
一方 chloral と dimethyl phosphite が縮合した場合は上の反応と全く異り O, O-dimethyl 1-hydroxy-2,2,2-trichlorophosphonate が得られる⁽³⁾。既に dialkyl phosphite と aldehyde 又は ketone との



反応に関しては Abramov⁽⁴⁾ 及び Field⁽⁵⁾ の研究があり前者はリチウム又はナトリウムメチラートを、後者は trimethylamine を縮合触媒としている。更に Craig 等⁽⁶⁾ は chloral 又は butylchloral と phosphite ester 類特に thiocynoalkyl ester との縮合により殺虫性化合物を得る特許を得ている。更に Bar-

thel 等⁽⁷⁾ によると aldehyde が chloral の場合は触媒が不要で単に dialkyl phosphite と混ざると発熱しながら反応し反応後の精製が容易であると云われる。

性質: Dipterex は水溶性の固体(純品は mp. 78—80°)で分子量測定によると2分子状態にあると云われる⁽⁸⁾。水溶液は室温では比較的安定であるがアルカリ溶液では極めて興味深い転位を起す⁽⁹⁾。即ち弱アルカリ水溶液で処理すると1モルの塩酸を脱離しその結果殆ど水に不溶の物質を生ずる。このものについては次の3つの構造式が考えられる。



そこで沸点、比重、屈折率等の物理恒数の測定及び赤外吸収スペクトルの検討の結果から(2)の構造式が正しいことが判明した。この転位は phosphonate が phosphate に転位する最初の例で理論的にも興味深い。

哺乳動物に対する毒性: Dipterex は含磷殺虫剤の中では比較的毒性の少ない化合物で動物試験の結果は次のようである。即ち鼠に径口投与した場合の LD₅₀ は 450mg/kg であり、腹腔内注射の場合の LD₅₀ は鼠、モルモット、ハツカ鼠の場合夫々 225, 300, 500mg/kg であり、又皮下注射ではハツカ鼠の場合 LD₅₀ が 400 mg/kg であつた。これに比較して TEPP, Parathion は鼠に対する腹腔内注射の場合に LD₅₀ は夫々 0.85, 4 mg/kg であり、dipterex をアルカリ処理して得た脱塩酸生成物では鼠に径口投与した場合に、

LD₅₀が25mg/kgであつた。このように毒性が比較的少ない原因については DuBois 等⁹⁾の研究によると次のようである。急性毒量によつて生ずる症状は他の含磷殺虫剤の場合と極めてよく類似しているが、作用継続時間が極めて短く致死量以下の場合には数時間後に解毒されて完全に回復する。一方コリンエステラーゼ阻止作用については *in vitro* ではその作用が他の含磷殺虫剤の場合とよく似ており、*in vivo* でも強い阻止作用を示す。又生物学的方法で被毒した動物の血漿、組織等の分析した処急速に消滅してゆき、尿中には不変のままでは殆ど排泄されないことがわかつた。従つて dipterex は動物組織内で急速に分解解毒されてゆくと考えると毒性が少いこと及び作用継続時間の短いことがよく説明できる。

殺虫作用：Dipterex 及びその脱塩酸生成物のイエバエに対する LD₁₀₀ は次の通りである。

dipterex		脱塩酸生成物
接触毒	0.1 γ	0.01 γ
食毒	0.03 γ	0.005 γ

又 dipterex を用いてイエバエの100%致死に要する時間は0.01%で11分、0.001%で24分、0.0001%で280分であつた。更に dipterex, diazinon, malathion を砂糖に混入して粒状化し乾燥毒餌を調製してイエバエを用いて毒性の比較試験を行つた処¹⁰⁾ 何れも0.1%で16時間で99%死滅した。更に濃度を高めると時間を短縮できた。又これらの毒餌の保存試験では、dipterex, malathion は1ヶ月では効力は殆ど変わらないが、diazinon のみは僅かに効力が減退していた。この外牛、鶏等の家畜小屋用として野外試験を重ねて

いるが、何れも良好な結果を得ている。又極めて容易に毒餌として使用できるのが特徴である。

又 E. H. Babers 等¹¹⁾ は W. F. Barthel 等⁹⁾ の合成した O, O-dialkyl 2, 2, 2-trichloro-1-hydroxyethylphosphate 類5種及び夫々の脱塩酸生成物について抵抗性及び非抵抗性イエバエに対する LD₅₀, 及びゴキブリのコリンエステラーゼの50%阻止濃度を求めている。

文 献

- 1) W. Perkow : Chem. Ber. **87**, 755-58 (1954)
- 2) W. Perkow, K. Ullerich, Er. Meyer: Naturwissenschaften **39**, 353 (1952)
- 3) W. Lorenz : U. S. Pat. **2**, 701, 225 (1955)
- 4) V. S. Abramov : Doklady Akad. Nauk (S. S. S. R.) **73**, 487 (1950); J. Gen. Chem. (U. S. S. R.) **22**, 647 (1952)
- 5) E. K. Field : U. S. Pat. **2**, 579, 810 (1951)
- 6) W. E. Craig, W. F. Hester : U. S. Pat. **2**, 485, 573 (1949)
- 7) W. F. Barthel, P. A. Giang, S. A. Hall : J. Am. Chem. Soc. **76**, 4186-7 (1954)
- 8) W. Lorenz, A. Henglein, G. Schrader : J. Am. Chem. Soc. **77**, 2554-56 (1955)
- 9) K. P. DuBois, G. J. Cotter : Arch. Ind. Health **11**, 53-60 (1955)
- 10) J. B. Gahan, G. H. Wilson, W. C. McDuffie : J. Agr. Food Chem. **2**, 425-28 (1954)
- 11) F. H. Babers, N. Mitlin : J. Econ. Ent. **48**, 430-31 (1955)

抄 録

非抵抗性及び抵抗性イエバエにおける γ-BHC の挙動。

F. R. Bradbury and H. Standen : The fate of γ-benzene hexachloride in normal and resistant houseflies. I., J. Sci. Food Agr., **6**, 90-98 (1955).

現在迄放射性同位元素による殺虫剤の抵抗性の問題の研究には主として C¹⁴-DDT が用いられていた。本報告は C¹⁴ を含む γ-BHC を用いて非抵抗性及び BHC に抵抗性のイエバエ (*Musca domestica*) の両者について γ-BHC の挙動を放射化学的方法によつて研究した。試験方法の大要はペトリ皿中の γ-BHC をしみこませた濾紙上に供試虫を入れる方法、及び予め γ-BHC の薄膜を有する三角瓶に供試虫を入れる

方法がとられた。この処理の後、前報 (J. Sci. Food Agr. **5**, 252 (1954)) に述べたように先ず四塩化炭素で洗滌して得られるものを "outside" 部分とし次に摩細して四塩化炭素で "inside" 部分を抽出した。之等の抽出物は夫々ペーパークロマトグラフィで未変化部分 (γ-BHC) と変化部分に分けた。

之等の試験の結果次のような結論がえられた。先ず抵抗性のイエバエでは非抵抗性のものより四塩化炭素抽出物 ("inside", "outside" 共) 中の放射能が少いことがわかつた。然しこれらの抽出物のペーパークロマトグラフィではその放射性化合物は殆ど γ-BHC のまゝであることがわかつた。更にこの両種のイエバエ中に吸収された γ-BHC の一部は四塩化炭素で抽出さ