

- 49, 447 (1956).
- 4) Furman, D. P. & W. C. Coates : Poultry Sci. **36**, 252 (1957).
 - 5) Gaafar, S. M. & R. D. Turk : Amer. J. Vet. Res. **18**, 180 (1957).
 - 6) Harding, W. C. : J. Econ. Ent. **48**, 605 (1955).
 - 7) Hixson, E. & M. H. Muma : *ibid.* **40**, 596 (1947).
 - 8) Hoffman, R. A. : *ibid.* **49**, 347 (1956).
 - 9) 北岡茂男・矢島朝彦 : 水曜会記事 **3**, 44 (1954).
 - 10) 北岡茂男 : 畜産の研究 **12**, 663 (1958).
 - 11) Mohler, J. R., A. E. Wright, W. M. Kellar & F. C. Bishopp : Keeping Live-stock Health. Yearbook of Agriculture; USDA (1942).
 - 12) Moore III, S. & H. H. Schwardt : Poultry Sci. **33**, 1230 (1954).
 - 13) 中西信美 : 鶏の研究 **32**, 102 (1957).
 - 14) 小原甚三・石井進 : 畜産の研究 **9**, 799 (1954).
 - 15) Raum, E. S. : J. Econ. Ent. **49**, 628 (1956).
 - 16) Sickles, R. K. & R. W. Chamberlain : J. Parasit. **40**, 691 (1954).
 - 17) Smith, C. L. : J. Econ. Ent. **45**, 748 (1952).
 - 18) Steward, J. S. : Vet. Res. **59**, 27 (1947).
 - 19) Vincent, L. E., D. L. Lindgren & H. E. Krohne : J. Econ. Ent. **47**, 943 (1954).

Studies on the Degradation of Pyrethrins. Part IV. Yoshio KATSUDA and Tadayoshi TAKAMOTO (Research Laboratory of Dainippon Jotyugiku Co. Ltd.) Received March 25, 1958. *Botyu-Kagaku*, **23**, 60, 1958. (with English résumé 63.)

11. 除虫菊有効成分の変質に関する研究 第IV報 北海道産除虫菊乾花中のチグリン酸に就いて. 勝田純郎・近本惟好 (大日本除虫菊株式会社研究所) 33. 3. 25 受理

北海道産特殊品種の除虫菊乾花及びそのエキス中にチグリン酸の存在を発見し、然もこの酸の大部分が高級アルコールとのエステルとして存在することを確認した。チグリン酸は現行のすべてのピレトリン定量法で、ピレトリン I として定量加算されるので、かゝる品種のピレトリン値の誤差の重要な原因となることを指摘した。

除虫菊乾花抽出エキス中に含まれる第一菊酸及び第二菊酸以外の有機酸類に関しては、既に J. Ripert¹⁾, F. Acree²⁾ 等の報告があるが、武居等³⁾ は更に数種の有機酸の存在を追加確認し、これ等の有機酸が Seil の酸法 (pyrethrin 類定量法) に及ぼす影響に就いて明らかにし、これをもとにして現在我国の公定法となつてゐる所謂“武居法”を設定した。

著者等はさきに除虫菊乾花貯蔵中に於ける pyrethrin 類の変質に関して報告してきたが、既報⁴⁾ に於て一部触れたように、paper chromatography によつて産地、品種などを異にする各種除虫菊乾花中に存在する酸成分を検索中、北海道産特殊品種の除虫菊乾花及びそのエキス中に、従来報告されていない有機酸の存在することを新たに発見し、これがチグリン酸であることを確認した。チグリン酸は本邦内地産の乾花及びそのエキス中には見出されず、北海道産の特殊品種の花にのみ検出され、且つ又 paper chromatogram の spot から判断して可成り著しい量の存在が予想された。Paper chromatograph 分離法としては野田等⁵⁾ の逆相法に従ひ、固定溶媒として tetralin を用ひ移動溶媒として methanol-acetic acid-tetralin (10:1:1) を撰んで、濾紙上に展開させ bromo-cresol green で発色させる方法を採用した。この方法による第一菊酸

及びチグリン酸の *Rf* 値は夫々 0.65 及び 0.77 であつた。そこで逆相 chromatogram に特異な spot を与えるこの北海道産の特殊品種の乾花を petroleum-ether で抽出して得たエキスを alkali 加水分解し、BaCl₂ 処理法によつて水に不溶性の Ba 塩を除去して得られた酸性物質を蒸溜し、第一菊酸の前溜分に相当する bp. 95~100°/12 mm の部分から mp. 64~5° のチグリン酸を純粋に単離した。この酸の同定は mp. 分析、水素添加、Br 吸収など文献記載との完全なる一致と、更に ethyl α-bromopropionate と acetaldehyde との Reformatsky 反応によつて合成したチグリン酸の標本試料との混融試験によつても確認した。次にこのチグリン酸が除虫菊乾花中に如何なる形態で存在するかを知るために、北海道産の特殊品種花のエキス中の遊離脂肪酸並びに中性物を alkali 加水分解して得られた酸類とに就いて、夫々 paper chromatography を用ひて検索してみた結果、第一菊酸及びチグリン酸はいずれも遊離酸の形態でエキス中に僅かに存在しているが、大部分は ester 態として存在していることが明らかとなつた。

新鮮花については検討しなかつたので、エキスの遊離酸中に検出した第一菊酸及びチグリン酸が当初から遊離態で存在したものか、或はエキス抽出操作中に

ester態から加水分解によつて、二次的に生成したものでどうかは明らかでない*。又チグリン酸はその $\alpha\beta$ -二重結合に関し *trans* 型であつて、*cis* 型の幾何異性体であるアングリカ酸よりも安定で、後者から alkali 熱によつて、或は halogen の存在のもとに紫外線照射すれば容易に異性化されチグリン酸となることは周知の事実である。従つて上に述べた分離の操作中には、alkali 加水分解などを含むので、最終的にはチグリン酸として検出、確認されてはいるが、当初植物体中に於ては *cis* 型のアングリカ酸として存在していたものが分離操作中により安定な *trans* 型のチグリン酸へ転位したもののか、或は又もともとチグリン酸として存在してゐたものかは明らかでない。これらの酸は広く自然界に分布してゐて、例へば除虫菊と同じ菊科(*compositae*) に属する、“ローマカミツレ”(*Antem. nobilis* L.) の花の精油中に多量にアングリカ酸の存在することが知られている⁶⁾ ことからすれば、この特殊品種の除虫菊に於ても、アングリカ酸として存在するものと推測される。いづれにしても、チグリン酸の大部分は ester 態として存在するので、その alcohol 成分を検討することが必要となつてくる。当該エキスの中性部分を減圧 (2 mm Hg) 下に蒸溜し、浴温 200° 迄に溜出する溜分と残溜部とに就いて夫々 alkali 処置によつて遊離酸を除去した後の中性物を加水分解し、得られた酸成分を paper chromatography によつて検討した。その結果、溜出液中からは僅かの第一菊酸のみが検出されたが、残溜分中からは顕著に第一菊酸及びチグリン酸が検出された。この事実からエキス中のチグリン酸エステルの alcohol 成分は低級 alcohol ではなくて更に炭素数の多い比較的高級 alcohol であらうと推測できる。また第一菊酸は従来知られている pyrethrolone, cinerolone ester の外に比較的低級な alcohol の ester としても存在することが想像される。

このようにチグリン酸が除虫菊の特殊品種中に ester 態として可成りの含量で存在することは定量法に関して重要な意義をもつものである。即ちチグリン酸は蒸溜、水蒸気蒸溜、petroleum-ether 可溶性などに就いて第一菊酸に類似し更にバリタ処理を脱れるなど全く第一菊酸とその挙動を共にするから、pyrethrin 定量法で acidimetry に基く Seil 法、及び Seil 変法のすべてに於いて、第一菊酸として定量加算されて誤差の根元となるばかりでなく、その $\alpha\beta$ 二重結合から当然期待されるように、Denigés 試薬に対しても陽性であつて、従つて水銀還元法 (A. O. A. C法) にもかゝつて来る。然もチグリン酸の分子量が第一菊

* 新鮮花に就ての研究は追つて報告の予定である。

酸のそれに比較して遙かに小さいことは定量誤差を更に大きくする原因ともなる。今迄気付かれなかつた特異な成分の発見は、このように現行の pyrethrin 定量法のすべてがかゝる品種の乾花に対しては完全なものでないことを証明するものであつて、今や pyrethrin 定量法は根本的に再検討の必要がある。

植物体の生成する化学的物質はその品種に特有な本質的なものであつて、形態などのように外圍条件、環境などによつて偶発的に支配されるものではないとされている。従つて著者等が本報告に於いて、チグリン酸 ester を含有することを初めて発見した北海道産の特殊除虫菊は32年度産の花についてのみ、天候、土壌、栽培条件などによつて局部的に特異成分を生成したのではなく、当該品種に特有な性質であると考へられる。このことは、当該品種の品種改良中に、上にも述べたローマカミツレなどのように、アングリカ酸を生成する菊科の植物のあるものと交配されたか或は野生の近縁菊科植物でやはりアングリカ酸を生成するものとの自然交雑を示唆するものであつて、除虫菊の分類学、育種学上からも極めて興味深い。

実 験

Mp 及び bp は補正しなかつた。元素分析は京都大学三井研究室を煩わした。記して謝意を表す。

Paper chromatography

東洋沝紙 No. 50 (40×40 cm) を使用し、原点の位置を下端より 3 cm の所にとつた。固定溶媒として tetralin を用い、90% methanol-acetic acid-tetralin (10 : 1 : 1) を移動溶媒として選んだ。沝紙は予め浸漬によつて tetralin を十分沝紙繊維に滲透飽和させた後乾燥沝紙間に挟み10分間均一に 9 kg の荷重をかけて圧搾し、更に新しい乾燥沝紙間に挟みかへて尚20分間同様圧搾する。取り出した沝紙を室温で30分間放置乾燥し沝紙の原点に試料の 10% alcohol 溶液を 0.5~3 μ l 宛附け、更に室温で10分間乾燥し、沝紙表面は普通の沝紙と殆ど変わらないが透して見ると固定溶媒の滲透しているのが分る程度になつた時展開容器中に容れ上昇法で展開する。30° で原点上 20 cm 展開させた後沝紙を取り出し、一夜暗所で風乾し、0.2% bromo-cresol-green の alcohol 溶液を噴霧すると、酸の spot は黄色に呈色する。更に iodine の alcohol 飽和溶液を噴霧すると第一菊酸及び tiglic acid の spot は橙色に呈色する。

(1) Tiglic acid の合成

300 cc 三頸コルベンに粒状亜鉛 15.6 g (0.24 mol) を容れ、之に ethyl α -bromopropionate 36.2 g (0.2 mol) と acetaldehyde 17 g (0.39 mol) を abs. benzene 40 cc 及び abs. ether 10 cc に溶かしたも

のを加温しつつ攪拌下に徐々に滴下し、滴下終了後も1時間攪拌加熱する。内容物を冷10% H₂SO₄中に注ぎ分解し、benzene 溶液を5% H₂SO₄, 10% Na₂CO₃ 次で水で洗滌し乾燥後溶媒を溜去し、粗 ethyl α -methyl β -hydroxypropionate 20g を得た。之をbenzene に溶かし、POCl₃ 8g を加へて3時間還流加熱して脱水反応を行つた後10% methanolic KOH で加水分解を行ひ、得られた酸性物質を減圧下に蒸溜し bp 94~96°/11.5 mm, mp 64-5° (pet. ether) の tiglic acid 10g を得た。収率50% (ethyl α -bromopropionate に対して) Anal. Found; C, 59.89%; H, 8.07%; Calcd. for C₅H₈O₂; C, 59.98%; H, 8.05%.

(2) 天然第一菊酸及び tiglic acid の Rf 値

前記操作により天然第一菊酸及び tiglic acid の paper chromatography を行ひ Rf 値 0.65 及び 0.77 を得た。

(3) 北海道産特殊品種除虫菊エキス中の tiglic acid の検出及び含量

北海道産特殊品種(昭32年産)の除虫菊エキス(modified Seil's method Pys. I 8.8%, Pys. II 13.3%) 400g を ether に溶かし、重曹水で数回処理し、この alkali 溶液に BaCl₂ 及び活性白土を少量加え、Ba 塩の沈澱を濾別後、濾液を酸性にし ether 抽出により遊離酸 2.4g を得た。alkali 処理したエキスは ether を回収した後10% methanolic KOH で5時間加水分解を行ひ、同様に BaCl₂ 処理に依り不溶性 Ba 塩を除去して酸性物質 40g を得た。得られた遊離酸及び中性物質の加水分解から得られた酸性物質を夫々10% alcohol 溶液として paper chromatography にかけて遊離酸からは Rf 0.65 及び 0.77 附近に微に spot が検出され、中性物から得られた酸性物質からは明確な2つの spot が検出された。この結果 tiglic acid はエキス中に大部分 ester 態として含有され、遊離酸の形態としても第一菊酸及び tiglic acid が僅に存在する事が明になった。

上記酸性物質 40g の減圧蒸溜を繰返し、分別蒸溜を行ひ fraction I 及び II から mp 64-5° の結晶 0.5g を得た。この酸は前記合成より得た tiglic acid と混融試験の結果融点降下を示さなかつた外、Pt-触媒の存在のもとに H₂ 1mol を吸収して bp 175° の α -methyl butyric acid を与へ、1mol の Br₂ を吸収して mp 86° の $\alpha\beta$ -dibromo- α -methylbutyric acid を与へいづれも文献記載⁷⁾ と完全に一致した。

酸性物質 40g	{	f I <bp. 65°/3mm 2.1g (cryst. 0.3g)
		f II bp 65°~80°/3mm 2.0g (cryst. 0.2g)
		f III bp 96~97°/2.5mm 11.5g (d-trans chrysanthemic acid)
		residue

fraction I 及び II の alkali 滴定値から計算するとチグリン酸：第一菊酸の量比は fI では 1:0.45, fII では 1:5.50 となり、総チグリン酸含量は第一菊酸に対し 15.3% であつた。

(4) 産地及び品種を異にする除虫菊乾花中の tiglic acid の存在

本邦内地産及び北海道産特殊品種の除虫菊乾花 20g を benzene 200 cc に 30° で1夜浸漬し、benzene を溜去後 1/2 N ethanolic NaOH 40 cc を加へて加水分解する。BaCl₂ 処理後得た酸性物を同様に paper chromatography にかけて、内地産の花には第一菊酸の spot のみか得られたが、北海道産特殊品種花には第一菊酸と tiglic acid の2つの spot を認めた。

(5) Tiglic acid ester の alcohol 成分と第一菊酸の低級 alcohol ester の存在

前記北海道産特殊品種の除虫菊エキス 100g を減圧蒸溜を行ひ Hg 2mm で浴温 200° までに溜出する溜出液 26g と残溜液 74g を得た。これ等を夫々別々に 1% NaOH で処理して遊離酸を除去した後中性物に就き加水分解を行ひ paper chromatography を行つた。溜出液中からは僅に第一菊酸の spot のみか検出されたが、残溜液中からは顕著に第一菊酸及び tiglic acid の spot が分離検出された。この結果エキス中に第一菊酸は pyrethrolone 及び cinerolone ester の他に低級 alcohol ester 態で存在する事、及び tiglic acid ester の alcohol 成分は簡単な低級 alcohol でないことがわかつた。

結 論

1) 北海道産特殊品種の除虫菊乾花及びエキス中に新たに tiglic acid が存在することを paper chromatography で発見し、同時にこのエキスから mp 64-5° の tiglic acid を単離した。この同定は ethyl α -bromopropionate と acetaldehyde の Reformatsky 反応より合成した tiglic acid と混融試験の結果確認された。

2) この tiglic acid は ester 態として存在し、植物体中では angelic acid ester として存在したものが加水分解等の操作に依り tiglic acid に転位して単離されたものであるか、或は当初から tiglic acid ester として存在したものであるかは明でない。然し乍ら ester 態として存在する事は従来の pyrethrins の分析法 (Seil's method, modified Seil's method 及び mercury reduction method) に依ると何れも tiglic acid ester は pyrethrins I として算出されるため著しい誤差の原因となる。

3) この tiglic acid ester の alcohol 成分は簡単

な低級 alcohol ではないこと、又同時に第一菊酸は従来知られている pyrethrolone 及び cinerolone ester の外に低級 alcohol の ester としても存在する事がわかつた。

本研究を行うに当り御懇篤な御指導を賜つた京都大学化学研究所長武居教授、大野稔教授、井上雄三博士並びに西京大学野田万次郎教授に深甚の謝意を表す。又発表を許可された大日本除虫菊株式会社上山勘太郎社長に深謝する。

文 献

- 1) J. Ripert: Ann. Fals., 27, 577, (1924)
- 2) F. Acres and F. B. La Forge: J. Org. Chem. 2, 308, (1937)
- 3) S. Takei, M. Ohno and K. Nakajima: J. Agr. Chem. Soc. Japan 16, 389, (1940)
- 4) Y. Katsuda, T. Chikamoto and K. Nakajima: Botyu-Kagaku, 21, 139, (1956)
- 5) M. Noda, O. Hirayama and Y. Inouye: J. Agr. Chem. Soc. Japan, 30, 106, (1956)
- 6) Wislicenus, Ann., 272, 9.
Meyer and Zenner, Ann., 55, 317,
Gerhardt, Ann., 67, 237.

Kromer, C., 1895, II. 450.

Power and Rogerson, J. Chem. Soc., 101, 13, 406.

Asahina and Momoya, Ar. 252, 68.

7) Fittig. Pagenstecher, Ann., 195, 122.

Willicenus and Pücker, Ann., 250, 244.

Résumé

By means of paper chromatography tiglic acid was detected in dried pyrethrum flowers grown in Hokkaido district. This acid was shown to be characteristic for the Hokkaido-strain and to exist in the plant body as ester with higher alcohols. Actual separation of the acid from the flowers of Hokkaido-strain indicated the content of the free acid to be ca. 0.06% on dried flower.

Tiglic acid behaves substantially in the same manner as chrysanthemic acid and escapes the baryta-treatment in the course of pyrethrins-estimation, causing a serious error in pyrethrins-I content. Seil's and modified Seil's acidmetries as well as mercury reduction method, nowadays in current use, can not be relieved of this imperfection.

The Olfactory Repellencies of Some Esters of Camphoric Acid to *Culicine* Mosquitoes. Insect Repellents and Attractants. Part III. Yasunosuke IKEDA (Takamine Laboratory, Sankyo Co., Ltd. Yasu-cho, Shiga Pref.). Received Feb. 26, 1958. *Botyu-Kagaku* 23, 63, 1958.

12. 樟脳酸エステル類の家蚊に対する忌避効果について 忌避剤・誘引剤について 第3報。池田安之助 (三共株式会社 高峰研究所)。33. 2. 26 受理

樟脳酸エステル類の防蚊効力について室内試験をおこない、皮膚塗付ならびに嗅覚試験の結果から、これらエステルの中でジメチルエステルがアカイエカ、コガタアカイエカの忌避剤としてもつとも有効であることを見出した。また、その効力持続時間は比較的短い、樟脳白油もこれらの防蚊に役立つことを知つた。

In the previous report³⁾, Honda and Ikeda reported on the preparation and repelling properties of a number of derivatives of camphoric acid. The compounds have been tested for repellency by using only one species of mosquito, *Culex pipiens pallens* Coquillett as the test material. The compounds tested were camphor, camphor oil and six esters of camphoric acid.

In the tests, the authors recognized that dimethyl ester of camphoric acid and camphor oil were effective against *Culex pipiens pallens*

in the olfactory tests.

This paper reports the further studies conducted thereafter with the same compounds in the skin applications and olfactory tests by using McIndoo's Y-tube against two species of *culicine* mosquitoes under the laboratory condition.

The author wishes to express his appreciation to Dr. O. Shinoda, Prof. in Osaka University of Liberal Arts for his kind guidance and encouragement given him during the course of the present work. The author is also deeply