

method.  $\alpha$ -BHC was the only insecticide that showed interference for determination of DEP.

Labile Cl method :

Weigh sample to provide 0.3-0.4g DEP and transfer to 200cc glass stopper erlenmyer. Add 40cc MeOH and 3 drops of phenolphthalein, dissolve DEP in the sample. Then transfer in the water bath  $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$  and allow to stand at least 10 mins. Add 1cc of 0.1N NaOH 50% MeOH soln into the flask and allow to stand for 2 mins., shaking the flask occasionally. When the colour of the sample soln was disappeared, add again 1cc of NaOH soln and allow to stand for 2 mins. Repeat above procedures until the

sample soln keeps clear red color for 2 mins. Then add 5cc of (1+3)  $\text{HNO}_3$  soln for stopping reaction, and take out the flask from water bath.

Add exactly 20 cc 0.1N  $\text{AgNO}_3$  soln, 5cc nitrobenzene and 3cc 10% ferric alum soln and then swirl the flask to coagulate precipitate. Backtitrate the excess  $\text{AgNO}_3$  with 0.1N  $\text{NH}_4\text{SCN}$  soln.

Calculate the percentage of DEP in original sample by the next equation.

$$\text{DEP}(\%) = \frac{\text{cc of 0.1N AgNO}_3 \times 0.02575 \times 1.03}{\text{sample (g)}} \times 100$$

**On the Insecticidal Effect of  $\alpha$ -Cyanocamphor and its Halogenated Compounds.** Studies on the Insecticidal Effect of Camphor Derivatives. VII. Kaoru OHTA (Laboratory of Food, Kyoto Women's University, Kyoto). Received Jan. 28. 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 40, 1959 (with English résumé, 43).

9.  $\alpha$ -Cyanocamphor およびそのハロゲン化物の殺虫効力について 樟脳誘導体の殺虫効力に関する研究 第7報 太田 馨 (京都女子大学食品学教室) 34. 1. 28 受理

樟脳ナトリウムにギ酸アミルを作用せしめて hydroxymethylen camphor を得、これと hydroxylamine との反応により  $\alpha$ -cyanocamphor を合成した。さらにこれをハロゲン化して  $\alpha'$ -chloro- $\alpha$ -cyanocamphor および  $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor を得、それぞれのアヅキゾウ虫成虫に対する浸漬法による殺虫効力を試験したが、何れも  $\gamma$ -BHC に較べて極めて効力は弱かった。中でも  $\alpha$ -cyanocamphor は最も弱く、 $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor が最も強く  $\alpha'$ -chloro- $\alpha$ -cyanocamphor はこれに次ぐ効力であった。

有機化合物にシアン基  $-\text{CN}$  を導入してその殺虫作用を高めようとする試みは古くからしばしば行われており、その結果多くの殺虫作用を有する化合物が発見されている。Alkyl nitrile としては butyronitrile<sup>1)</sup>, valeronitrile, acrylonitrile<sup>2)</sup> などが、また aromatic nitrile 中では benzonitrile<sup>3)</sup>, *p*-chlorobenzyl cyanide<sup>4)</sup>, phthalonitrile などが特に強い毒性を示している。

しかしこれらの大部分のものは中毒剤または燻蒸剤としての効力が強く接触の毒性は一般に低い。

著者は各種樟脳誘導体の殺虫効力を検討するに際して、樟脳にシアン基の導入した  $\alpha$ -cyanocamphor およびそのハロゲン化物すなわち  $\alpha'$ -chloro- $\alpha$ -cyanocamphor,  $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor 等も殺虫効力を有するのではないかと予想したが、未だこれら化合物の殺虫作用に関しては明らかでない。よってこれらの化合物を合成し、アヅキゾウ虫成虫に対して常法の浸漬法による接触の毒性試験を行った。その結果

$\alpha$ -Cyanocamphor は極めて弱い毒性を示したのに反し、これに塩素原子を入れると可なり効力が高くなり、また臭素原子を入れると極めて効力が高くなった。しかしいづれも  $\gamma$ -BHC の効力に較べると極めて弱いものである。

## 実 験

### I. $\alpha$ -Cyanocamphor の合成

1) Hydroxymethylen camphor : Hydroxymethylen camphor の合成法には種々の方法があり、主な方法をあげると次の通りである。a) 樟脳ナトリウムにギ酸アミルを作用せしめる方法<sup>5)</sup>。b)  $\alpha$ -Mono または di-halogen camphor にナトリウムメチラートを反応せしめる方法<sup>6)</sup>。c)  $\alpha$ -Bromocamphor とギ酸エチルとを Mg の存在において縮合する方法<sup>7)</sup>。

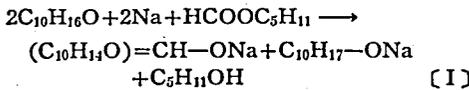
以上の諸方法を比較し<sup>8)</sup> a) 法が最も良好であると思われるので、著者は同法に準じて合成した。

塩化カルシウム管、点滴ロートおよび攪拌器付きの

2L. ミツロフラスコに、50ccの乾燥エーテルと31gの細片金属ナトリウムをとり、これに200gの樟脳を750ccの乾燥エーテルにとかした溶液を加え、外部を寒剤で十分冷却し、攪拌しながら点滴ロータより175gのギ酸アミルを極めて徐々に滴下し(約2時間を要す)、金属ナトリウムが消失し反応物が淡黄褐色より粘調な淡黄色物になるまで(約3時間)攪拌し反応せしむ。1夜室温に放置後約500ccの氷水を注ぎ、固化している淡黄褐色のhydroxymethylen camphor ナトリウム塩を溶解し、水溶液層を上層エーテル層から分液し、水溶液層は3回少量のエーテルで振り未反応の樟脳およびボルネオールを除く。水溶液に溶解するエーテルは空気を通じて駆逐し、得た赤褐色液に約30%酢酸を加えてhydroxymethylen camphorを遊離せしむ。最初淡黄色の油状を呈するが放置すれば間もなく固化する。これを汙別し乾燥。粗結晶収量75g(理論収量の65.1%)。30%熱酢酸より3回再結しmp 79~80°(文献値80~81°)のhydroxymethylen camphorを得た。元素分析結果

$C_{11}H_{16}O_2$  Found C 73.52 H 9.03  
Calcd. C 73.33 H 8.88

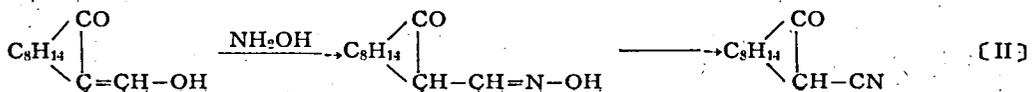
反応は次式により行われ樟脳の半分はボルネオールナトリウムに変化する。



2) Hydroxymethylen camphor より  $\alpha$ -cyanocamphor<sup>9)</sup>: 9g(1モル)のhydroxymethylen camphorに苛性ソーダ4.5g(2 $\frac{1}{2}$ モル)の約33%水溶液を加え、湯浴上で加温溶解せしめ、冷却後4.3g(1 $\frac{1}{2}$ モル)のhydroxylamine-HClを出来るだけ少量の水に溶かした溶液を加う。最初黄褐色油状物を生ずるが振れば溶解する。再び反応液を湯浴上で還流冷却器を付して加熱すれば、温度は急激に上昇し反応液は沸騰する。容器を湯浴上より取り、流水中にて冷却すれば淡黄色に固化する。汉別水洗後デシケーター中で乾燥。粗収量7g(理論収量の79.1%)。アルカリ性の汉液を水蒸気蒸溜すれば白色の結晶をうる。粗収量0.5g。蒸溜後には赤褐色の樹脂状物質が残る。ベンゼンより再結しmp 128~129°(文献値127~128°)の結晶をうる。元素分析結果

$C_{11}H_{15}ON$  Found C 74.91 H 8.74  
Calcd. C 74.57 H 8.47

反応式は次式による。



$\alpha$ -Cyanocamphorの合成には本法の外樟脳ナトリウムにシアン或は塩化シアンを作用せしめて得る方法もある<sup>10)</sup>。

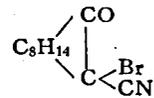
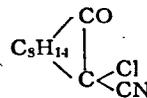
II.  $\alpha$ -Cyanocamphorのハロゲン化物<sup>9)</sup>

1)  $\alpha'$ -Chloro- $\alpha$ -cyanocamphor:  $\alpha$ -cyanocamphor 1gを少量の濃苛性ソーダ溶液に溶解せしめ、これを約150ccの水で稀釈し水冷、攪拌しながら徐々に10%次亜塩素酸ソーダ液を滴下する。最初は多量の白色沈澱が生ずるが、最早沈澱が生じなくなれば次亜塩素酸ソーダ液の滴下を止める。不溶性白色沈澱を汉集し水洗後デシケーター中で乾燥。粗収量0.8g(理論収量の66.6%)。ベンゼンより再結しプリズム状のmp 98~99°(文献値98~100°)の結晶を得る。元素分析の結果

$C_{11}H_{14}ONCl$  Found C 62.71 H 7.08  
Calcd. C 62.41 H 6.62

2)  $\alpha'$ -Bromo- $\alpha$ -cyanocamphor: 前項 $\alpha'$ -Chloro- $\alpha$ -cyanocamphorと同様に $\alpha$ -cyanocamphorを次亜臭素酸ソーダ液にて臭素化しうるが $\alpha$ -cyanocamphorの直接臭素化にてもうる。著者は後者の方法により行い、 $\alpha$ -cyanocamphor 1.5gを30ccの二硫化炭素に溶かし、計算値よりやや過剰の臭素を添加しながら湯浴上で約2時間加熱沸騰反応せしめる。反応後二硫化炭素を蒸溜して除き、残存する赤褐色粘調物は稀次亜硫酸ソーダ溶液で臭化水素および臭素を除き、水洗し淡黄褐色の結晶を得る。粗収量1.9g(理論収量の87.6%)。ベンゼンより再結しmp 73~74°(文献値74~75°)の $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphorを得る。元素分析の結果

$C_{11}H_{14}ONBr$  Found C 51.86 H 5.77  
Calcd. C 51.56 H 5.48



III. 殺虫試験

供試試料: 前述の如く合成した $\alpha$ -cyanocamphor,  $\alpha'$ -chloro- $\alpha$ -cyanocamphor,  $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyano-

Table 1. Formulation of original emulsion

Toxicant	10%
Emulsifier (Toximul-500)	10%
Benzene	80%

Table 2. Comparative effectiveness showing with per cent mortality of  $\alpha$ -cyanocamphor and its halogenated compounds against the adults of the azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L., in laboratory tests. Average of six repetition. Test materials were applied by the usual dipping method for 10 sec. at 20°. The treated insects were kept at 28° for 48 hours.

Material (Emulsion)	Concentration of toxicant (%)					No. of insects
	1.0	0.5	0.25	0.125	0.0625	
$\alpha$ -Cyanocamphor	17.6	1.4	0.0	0.0	0.0	358
$\alpha'$ -Chloro- $\alpha$ -cyanocamphor	35.6	2.1	0.0	0.0	0.0	364
$\alpha'$ -Bromo- $\alpha$ -cyanocamphor	—	55.2	7.4	0.0	0.0	288
$\gamma$ -BHC	100.0	100.0	100.0	97.8	92.0	325
Control	0.0					193

camphor および比較のため  $\gamma$ -BHC を用い、試料乳剤原液の組成は第1表の通りである。供試試料はキシレン、ケロシン等に溶け難いため共通溶媒としてベンゼンをえらんだ。

供試昆虫：三共株式会社野洲川工場昆虫室にて累代飼育したアヅキゾウムシ *Callosobruchus chinensis* L. の羽化後24時間を経過した健全なものを使用した。

試験方法：通常の浸漬法によった。薬剤それぞれを所定濃度に稀釈し、その稀釈液25cc中にアヅキゾウムシ50個体前後を液温20°で10秒間浸漬処理し、余分の薬液を除いた後3寸シャーレに移し、28°孵卵器中に放置して48時間後の死虫数を集計し、これにより死虫率を算出した。試験は6回繰返し、その結果を表すと第2表の通りである。

以上の試験結果により供試試料の殺虫効力は何れも極めて弱く、 $\gamma$ -BHC に比しはるかに劣るものである。試料相互間の効力比較は  $\alpha$ -cyanocamphor が最も弱く、 $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor が最も強く  $\alpha'$ -chloro- $\alpha$ -cyanocamphor がこれに次ぐものであった。また稀釈により何れも効力の減少が著しい。著者が先に報告<sup>1)</sup>した通り chlorocamphor は bromocamphor よりかなり強い効力を示すにも拘らず、一CN基を導入すると  $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor が  $\alpha'$ -chloro- $\alpha$ -cyanocamphor より高い効力を示す様になることは興味あることである。

要 約

1.  $\alpha$ -Cyanocamphor,  $\alpha'$ -chloro- $\alpha$ -cyanocamphor および  $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor を合成し、

アヅキゾウムシ成虫に対し浸漬法による殺虫効力を試験した。

2. 試料は何れも  $\gamma$ -BHC に比し極めて効力弱く、試料相互間の効力の順位は次の通りであった。

$\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor >  $\alpha'$ -chloro- $\alpha$ -cyanocamphor >  $\alpha$ -cyanocamphor

終りに本研究に当り、終始御指導を賜った京都大学農学部井上吉之教授、元素分析をお願いした同三井百夫教授、ならびに殺虫試験に御便宜を与えられた三共株式会社野洲川工場長梶村工氏、同製剤試験課長浜田吉一氏に深く謝意を表す。

文 献

- 1) Roark, R. C., and R. T. Cotton; U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 162, 52 (1929).
- 2) Richardson, H. H., and A. H. Casanges; J. Eco. Ent. 35, 664 (1942).
- 3) Brown, A. W. A., B. J. Wenner and F. E. Park; Can. J. Res., Sect. D. 26, 188 (1948); ibid, 26, 177 (1948).  
Tattersfield, F., C. T. Gimmingham, and H. M. Morris; Ann. Appl. Biol., 12, 218 (1925).
- 4) Swingel, M. C., J. B. Gahan, and A. M. Phillips; U. S. Dept. Agr. Bull. E-548 and E-565 (1942).
- 5) Bishop, A. W., L. Claisen u. W. Sinclair; Ann. 281, 330 (1894).
- 6) Brühl. J. W.; Ber. 37, 2074 (1904).
- 7) Malmgren Signe M.; Ber. 36, 2635 (1903),

- 8) Bredt, J. u. H. Sandkuhl; Ann. 366, 62 (1909).  
 9) Lapworth, A.; J. Chem. Soc. 77, 1058 (1900); *ibid.*, 79, 381 (1901); *ibid.*, 83, 996 (1903); 85, 1210 (1904).  
 10) Haller, A.; Jahresber. d. Chem. 644 (1878).  
 11) 太田馨・池田安之助; 防虫科学 22, 219 (1957); *ibid.* 22, 318 (1957).

Résumé

$\alpha$ -Cyanocamphor was prepared by reacting hydroxylamine with hydroxymethylen camphor which was produced by the reaction of sodium camphor and amyiformate according to the

formula (I) and (II).

$\alpha'$ -Chloro- $\alpha$ -cyanocamphor was formed by the chlorination of  $\alpha$ -cyanocamphor with sodium hypochlorite and  $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor was formed by the bromination of  $\alpha$ -cyanocamphor with bromine.

The insecticidal effect of these compounds were tested against the adults of azuki bean weevil by the usual dipping method in laboratory test.

The effects of these testing materials were very low compared with  $\gamma$ -BHC but among them,  $\alpha'$ -bromo- $\alpha$ -cyanocamphor was the highest activity and  $\alpha$ -cyanocamphor was the lowest as shown in Table 2.

**On the Influence of Temperature and Moisture Content of Saw-dust in the Breeding of Wireworm.** Researches on the Wireworm, *Melanotus caudex* Lewis. XVI. Masayoshi YOSHIDA and Takashi NOGAMI (Laboratory of Applied Entomology, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Iwata, Shizuoka). Received Jan. 28, 1959. *Botyu-Kagaku*, 24, 43, 1959, (with English résumé, 46).

10. ハリガネムシの飼育における温度・含水量の影響 ハリガネムシに関する研究 第16報 吉田正義・野上隆史(静岡大学 農学部 応用昆虫学研究室) 34. 1. 28 受理

室内で土壤昆虫を飼育するとき、土壤の含水量の減少と土壤微生物の繁殖のため安定した飼育が出来ないので、土壤の代用として、保水量が大きく殺菌の容易である木材粉を使用する飼育法を考案した。この方法により含水量と温度のいろいろの組合せの下でハリガネムシを飼育し、20°において木材粉の含水量が90から120ccの範囲にある場合にもっとも安定した飼育ができることをたしかめた。

自然界では温度と湿度は単独に昆虫に作用するものではないので、その組合せの影響については古くから実験が行われ、Zwölfer<sup>1)</sup>、小島<sup>2)</sup>など多くの報告がある。しかし土壤昆虫に対する温度と土壤の含水量に関する研究は柴田<sup>3)</sup>のウリミバエ *Chaetodacus cucurbitae* の羽化に関するものと春川・熊代<sup>4)</sup>のキリウシガガンボ *Tipula aino* の幼虫の生育に関するものなどきわめて少ない。著者<sup>5)</sup>はハリガネムシの室内飼育が困難である理由を明らかにするため実験を進めてきたが、ハリガネムシの胸脚の基部と腹面の基礎線にそって2条の硝酸銀による還元層が表面に露出しており、また各環節の環節間膜が重なっている部分にも還元層があるため乾燥した空気にあえば体水分を喪失し、過剰な水分があれば体内に侵入するので、土壤含水量を適度に保つことがハリガネムシの飼育に必要なことを知った。土壤の含水量を均一にたもつには、土壤の底部に自動給水装置を設けて土壤表面より、蒸発する水分を外部より補給するか、または土壤にかわるべ

き他の保水性の大きい物質に多量の水分を吸収させ、この水分を長期にわたって利用させる方法が考えられる。著者<sup>6)</sup>は素焼面を利用したオートイリゲーターを30cmの土壤層の底部に設けた飼育装置でハリガネムシの飼育を試みたが、素焼面に微生物が入り込み、通水を悪くし、また土壤微生物の繁殖が著しく、長期の飼育には適しなかった。したがって飼育環境として直接畑地の土壤を使用することは不適当であるので、土壤にかわるべき飼育環境として、保水性が大きく、また容易に殺菌できる木材粉を用いた飼育装置を考案し、とくにハリガネムシの生育におよぼす温度と木材粉の含水量との組合せについて詳細な実験を行った。

実験材料および方法

実験に使用したハリガネムシは、1958年3月上旬静岡県浜名郡浜北町新原の試験圃場で採集したマルクビクシコメツキ *Melanotus caudex* Lewis の幼虫で体長15~20mmのものである。木材粉は主として杉材