

Insecticidal Activity of a New Synthetic Pyrethroidal Compound, 5-Benzyl-3-furylmethyl-*dl*-*cis*, *trans*-chrysanthemate (NRDC-104, Chrysron). Yoshitoshi OKUNO, Keimei FUJIMOTO, Tadaomi KADOTA*, Junshi MIYAMOTO, and Keizo HAMURO. (Pesticide Research Department, Osaka Works, *Research Department, Pharmaceuticals Division, Sumitomo Chemical Co., Ltd). Received August 2, 1969. *Bolyu-Kagaku*, 34, 157, 1969. (with English Summary 164).

20. 新合成ピレスロイド・クリスロンの殺虫特性 奥野吉俊・藤本敬明・門田忠臣*・宮本純之・羽室桂三(住友化学工業株式会社 大阪製造所 農薬研究部・* 同医薬事業部 研究部) 43. 8. 2 受理

新しいピレスロイド化合物たるクリスロンの各種衛生害虫に対する殺虫効力を、ピレトリン、フタルスリン、アレスリンなどと種々の施用法を用いて比較した。

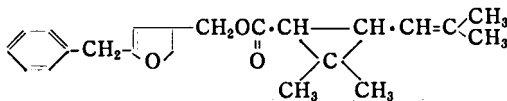
その結果クリスロンは、初期のノックダウン効果においてピレトリンなどに劣るが、致死効力においてはこれらに比し著しくすぐれていることが明らかとなった。すなわちクリスロンのイエバエに対する致死効力はその系統によってピレトリンの11~29倍に達し、アカイエカ、チャバネゴキブリに対してもピレトリンよりもすぐれ、主要衛生害虫に対する最も致死効力の高いピレスロイドといえる。一方クリスロンは哺乳動物に対しては極めて低毒性であった。

さらに従来のピレスロイドは速効的な反面蘇生の割合も比較的高く、致死効力強化のために多量の共力剤を加用せざるを得なかったが、クリスロンは蘇生の割合が比較的少ない点で、既存のピレスロイドと異なっている。このようなクリスロンの殺虫特性を利用すれば、従来のこの種の害虫防除剤の組成を変えることができると考える。

緒 言

除虫菊乾花中に含まれる殺虫性成分の本体がピレトリン I, II, シネリン I, II などであることが LaForge ら^{1,2,3)}により明らかにされて以来、類縁の合成殺虫剤の探索が多く研究者によってなされアレスリン⁴⁾、フタルスリン⁵⁾、などのすぐれた殺虫剤が創製されるに至ったのはよく知られているとおりである。

クリスロンは最近英国の NRDC (National Research Development Corporation) より発表⁶⁾された次のような構造式を有する新規な合成ピレスロイド化合物である*。



(5-ベンジル-3-フリルメチル *dl*-シス, トランス-クリサンセメート)

本報では、各種の衛生害虫を対象としてクリスロンの殺虫効力をピレトリン、フタルスリン、アレスリンと比較するとともに、その実用的な剤型の殺虫効力の

* この化合物は NRDC のコードナンバーは NRDC-104 であり、一般名はレストリン (Restrin), クリスロン (Chrysron) は住友化学工業株式会社の商品名 (登録商標) である。本報では便宜上クリスロンに統一した。

検討をも試みた。

実験材料および実験方法

I. 実験に使用した薬物

クリスロン[®]: (5-ベンジル-3-フリルメチル *dl*-シス, トランス-クリサンセメート, 分子式 $C_{22}H_{26}O_3$, 融点 $40^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$, 溶解性 ベンゼン, クロロホルム, アセトンに溶けやすく, メタノールにやや溶けやすく, 水には溶けにくい。) 当農薬研究部で合成されたもの, 純度 95%。

ピレトリン: 大日本除虫菊社製のコックスリン, 全ピレスロイド含量 20.35% (I 10.77%, II 9.58%)。

フタルスリン: 住友化学工業株式会社製, 純度 91.9%。

アレスリン: 住友化学工業株式会社製, 純度 90.6%。

II. 供試昆虫

イエバエ成虫 (*Musca domestica* L. 感受性系統)

(i) 住友系イエバエ (以後、本報では SK 系と称する。): 当農薬研究部にて 1952 年より累代飼育中のハエ。実験には羽化後 3~5 日の成虫を雌雄比 1:1 にて用いた。

(ii) NAIDM 系イエバエ: 当農薬研究部にて 1965 年より累代飼育中の NAIDM 系イエバエ。実験には羽化後 3~5 日の成虫を雌雄比 1:1 にて用いた。

チャバネゴキブリ成虫: 当農薬研究部において 1961 年より累代飼育中の *Blattella germanica* (感受性系

統)。実験には雌雄比1:1で用いた。

アカイエカ成虫および終令幼虫：当農業研究部にて1963年より累代飼育中の *Culex pipiens pallens* (感受性系統)。実験には羽化後2~3日の成虫(雌雄比1:1)および終令幼虫を用いた。

以上の供試虫はいずれも温度 $27 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 RH 60 $\pm$ 5%の飼育室中で飼育した。

III. 実験方法

1. 微量滴下法

供試昆虫を炭酸ガスによって軽く麻酔させ、マイクロシリンジで薬剤のアセトン溶液の一定量を所定の部位に施用した。

供試昆虫 施用部位 処理液量 1群虫数 観察時期
イエバエ 胸部背板 $0.5 \mu\text{l}/\text{Fly}$ 20匹 24時間後
チャバネゴキブリ 胸腹部 $1 \mu\text{l}/\text{Roach}$ 10匹 72時間後
くり返し数は3回とし、得られた各薬量における平均死亡率から Finney の図解法によって LD_{50} 値 ($\mu\text{g}/\text{昆虫}$) を求めた。

2. ターンテーブル法

Campbell ら⁷⁾の方法に準じた。すなわちターンテーブルのシリンダー下部にイエバエ成虫約100匹を入れた金網蓋付シャーレを置き、所定濃度に調製した油剤5mlを圧力10ポンド/平方インチにて約8秒間でスプレーする。30秒後に中間のシャッターを開放してイエバエを降下ミストに曝露せしめる。10分間経過後に、ハエを取り出し、観察カゴに移す。その後、24時間放置して、生死を観察する。くり返し数は5回とし、油剤の調製はフタルスリンのみ4倍量のキシレンにあらかじめ溶解後、また他の薬剤はそのまま脱臭ケロシン (Deo-base) で稀釈し油剤として使用した。得られた各濃度における平均死亡率から Finney の図解法によって LC_{50} 値 ($\text{mg}/100\text{ml}$) を求めて効力評価を行なった。

3. 浸漬法

活性成分25%, キシレン50%, Sorpol SM-200 25%よりなる乳剤(ただしピレトリンエキスの場合はピレトリンと同量の SM-200 のみを加える。)を水で稀釈して所定の濃度とし、その200mlを300ml容ビーカーに入れ、アカイエカ終令幼虫を一群30匹として放つ。24時間経過後に生死を観察する。くり返し数は3回とし、得られた各濃度における平均死亡率から Finney の図解法によって LC_{50} 値 (ppm) を求めた。

4. グラス・チャンパー法

70cm 立方のガラス・チャンパー内にイエバエ成虫或いはアカイエカ成虫を約20匹放ち、所定の濃度に調製した上記2の油剤0.7mlをガラス製アトマイザーを用いて20ポンド/平方インチの圧力でチャンパー内

に均一にスプレーし、経時的にノックダウン虫数を観察記録する。くり返し数は5回、経過時間に対する平均ノックダウン率から Finney の図解法によって KT_{50} 値 (秒) を求めた。

5. Peet-Grady 法

米国 CSMA (Chemical Specialties Manufacturers Association) の規格による方法⁸⁾を用いた。

6フィート立方の Peet-Grady chamber 内に約100匹のイエバエ成虫を放ち、所定の濃度に調製した上記2の油剤12mlをアトマイザー (Devilbiss No. 647) を用いて 12.5 ± 0.5 ポンド/平方インチの圧力で8個の散布孔より、1分以内にスプレーする。10分後にノックダウン虫数を記録し、それを集めて、観察用かごに移し、24時間放置後、死虫数を観察する。10分後にノックダウンしなかつたバエを合算して全虫数をもとめた。死虫率は $\frac{\text{ノックダウン致死虫数}}{\text{全供試虫数}} \times 100$ で算出する。くり返し数は10回である。

6. エアゾール試験法

米国 CSMA の規格による方法⁹⁾を用いた。

6フィート立方の Peet-Grady chamber 内にイエバエ成虫約100匹を放ち、活性成分+キシレン7%, 脱臭灯油 (Deo-base) 8%, 噴射剤85%よりなるエアゾール $0.648 \pm 0.108 \text{ g}$ ($3 \pm 0.5 \text{ g}/1,000$ 立方フィート) をチャンパー内に噴射する。5分、10分、15分後にノックダウン虫数を記録し、15分後のノックダウン虫を集めて、観察かごに移し、24時間後に生死を観察する。上記15分間にノックダウンしなかつたハエを合算して全虫数を求めた。くり返しは5回とし、死虫率の算出は $\frac{\text{ノックダウン致死虫数}}{\text{全供試虫数}} \times 100$ によった。

7. 接触法 (ベニヤ板面)

(i) イエバエ成虫

供試濃度に調製した3項と同じ乳剤を $15\text{cm} \times 15\text{cm}$ ベニヤ板面に $50 \text{ ml}/\text{m}^2$ の割合でピペットにより滴下し、約1時間風乾後あらかじめ径9cm、高さ1cmの金網蓋中に放って置いたイエバエ成虫約10匹を接触させる。接触時間は60分間とし、その間経時的にノックダウン虫を観察するとともに、接触後飼育かご中にイエバエを移し、1日後に生死を観察して死虫率をもとめた。また薬剤処理をしたベニヤ板を室温で一定時間放置してから虫を接触させ薬剤の残留効果をみた。いずれの実験においてもくり返し数は5回である。

(ii) チャバネゴキブリ成虫

所定薬量に相当するアセトン溶液を $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ のベニヤ板面に均一に滴下し、30分間風乾後チャバネゴキブリ10匹を2時間接触させる。その間経時的にノックダウンを観察し、さらに接触後供試虫を別容器に移し、24時間後に生死を観察した。また薬剤処理をした

ベニヤ板を室温で放置し、残留効果をみた。

8. エアゾール直接噴射法

径14 cm 高さ9 cm のアクリル樹脂製円筒の中間すなわち下部から2 cm のところを金網張りとした容器の上部内側面にバターを塗布し、その中へチャバネゴキブリ10匹を放す。この容器を長沢式噴霧降下装置¹⁰⁾の底部に置き、中間のシャッターを開放したまま降下装置の上部より下部へ向ってエアゾールを一定量噴射して上部の蓋を閉める。その後、経時的にノックダウン虫を観察し、20分接触後ゴキブリを新しい容器に移し3日後に生死を観察する。

以上の1～8の実験はいずれも温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度RH 55 $\pm$ 5%の環境条件下で行なった。

9. 哺乳動物に対する急性毒性試験

ラット、マウスに対する急性毒性試験は次の方法でおこなった。

(i) 経口毒性

体重20 g 前後の *dd-N* 系マウスの雄および雌に対し、クリスロンの10%アラビアゴム懸濁液を金属製ゾンデを用いて体重10 g あたり0.2 ml 経口的に投与した。薬物投与後発現する中毒症状を7日間観察した。

(ii) 皮下毒性

体重20 g 前後の *dd-N* 系マウスおよび体重150～200 g のヴィスター系ラットの雄雌を使用した。クリスロンの10%アラビアゴム懸濁液をマウスの場合体重10 g あたり0.2 ml、ラットでは体重100 g あたり1 ml、背部のほぼ中央部の皮下に注射し、その中毒症状の発現を10日間観察した。

(iii) 経皮毒性

同じく *dd-N* 系マウスの雄、雌を腹臥位に固定し、背部のほぼ中央部の毛を1 cm $\times$ 1.5 cm の広さに刈りと、薬液の塗布を行なった。クリスロンの500 mg/ml キシレン溶液を1回0.01～0.02 ml (250～500 mg/kg に相当)、30～60分間隔でくり返し塗布して所定量を投与し、局部の乾燥するのをまって、セロファンでおおい周所を保護し、その後10日間観察した。

以上の実験はいずれも温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度RH 50～60%の環境条件下で行なった。

実験結果と考察

1. イエバエ、チャバネゴキブリ成虫およびアカイエカ幼虫に対する致死効力、ならびに哺乳動物に対する急性毒性

クリスロンの致死効力を知るために、イエバエ成虫、チャバネゴキブリ成虫に対する微量滴下法、SK系イエバエ成虫に対するターンテーブル法、およびアカイエカ幼虫に対する浸漬法を行なった。その結果を第1表に示す。また2、3の哺乳動物に対する急性毒性値

をも第1表に併せ記載した。

アレスリン、フタルスリンの殺虫効力がピレトリンと同程度であるのに対し、クリスロンの致死効力はSK系イエバエに対してはピレトリンの11.4～11.9倍であり、NAIDM系イエバエに対してはピレトリンの約29倍に達した。この両系統のハエにおけるクリスロンとピレトリンとの相対効力比の違いはすでに林ら^{11,12)}によって指摘された各系統のピレスロイドに対する感受性の相違に起因するものと考えられる。

またクリスロンのアカイエカ幼虫に対する効力は、ピレトリンの約4倍であって、他の供試薬剤のいずれよりもすぐれており、チャバネゴキブリに対してもピレトリンの約1.5倍の効力を示したが、アカイエカ幼虫、チャバネゴキブリに対しては、イエバエの場合にみられたような著しい相対効力比の増大は見出すことができなかった。

一方、第1表で明らかなようにクリスロンは哺乳動物に対してきわめて低毒性であり、表に示した投与量(試料調製可能な最大量)においても中毒症状の発現および死亡例はなく、LD₅₀値を求めることはできなかった。

2. イエバエおよびアカイエカ成虫に対する油剤噴霧によるノックダウン効力

クリスロンのノックダウン効力を知るために、グラス・チャンパー法によって油剤をSK系イエバエ成虫、NAIDM系イエバエ成虫およびアカイエカ成虫におおのすプレーした。

その結果を第2表に示す。0.1%におけるKT₅₀値で比較すると、SK系イエバエに対するピレトリン、フタルスリンなどでは80～85秒であるのに対して、クリスロンのそれは310秒であり約4倍の時間を要する。さらに実用的な見地からの比較をしてみると、クリスロン0.7%油剤のKT₅₀値は110秒で、0.1%のピレトリンなどになお劣る。

NAIDM系イエバエ、あるいはアカイエカ成虫を対象とした場合にもクリスロン油剤のノックダウン効力は、SK系イエバエに対する傾向とほぼ同様対照として用いたピレトリン、フタルスリン、アレスリンに劣った。

次にNAIDM系イエバエに対するクリスロン油剤のPeet-Grady法による効果を調べた。

第3表に示したようにフタルスリン、OTI(ピレトリン)、アレスリンなどで10分間にノックダウンした虫の比較的多くが、24時間後には蘇生がみられるのに対し、クリスロンの場合には、10分後のノックダウン率と24時間後の致死率が全く一致している。すなわち、クリスロンは、ノックダウン効力は比較的劣るが油剤のスプレーによって被毒されたハエに全く蘇生がみら

Table 1. Toxicity of Chrysron to insects and mammals.

Test insects and mammals	Method	Toxicity		Relative Effectiveness
Housefly (SK Strain)	Topical	LD ₅₀ (μ g/Fly)		
		Chrysron	0.0175	11.43
		Pyrethrin	0.2000	1.00
Housefly (NAIDM Strain)	Topical	LD ₅₀ (μ g/Fly)		
		Chrysron	0.023	28.70
		Phthalthrin	0.570	1.16
		Allethrin	0.820	0.81
		Pyrethrin	0.660	1.00
Cockroach	Topical	LD ₅₀ (μ g/Roach)		
		Chrysron	0.580	1.52
		Pyrethrin	0.880	1.00
Housefly (SK Strain)	Turn table	LC ₅₀ (mg/100ml)		
		Chrysron	3.200	11.88
		Pyrethrin	38.000	1.00
Mosquito larva	Immersion	LC ₅₀ (ppm)		
		Chrysron	0.012	4.17
		Phthalthrin	0.105	0.48
		Allethrin	0.125	0.40
		Pyrethrin	0.050	1.00
Mice ♂	Oral	LD ₅₀ (mg/kg)		
		Chrysron	> 5000*	
Mice ♀	Oral	LD ₅₀ (mg/kg)		
		Chrysron	> 5000*	
Mice ♂	Subcutaneous	LD ₅₀ (mg/kg)		
		Chrysron	> 2000*	
Mice ♀	Subcutaneous	LD ₅₀ (mg/kg)		
		Chrysron	> 2000*	
Mice ♂	Dermal	LD ₅₀ (mg/kg)		
		Chrysron	> 5000*	
Mice ♀	Dermal	LD ₅₀ (mg/kg)		
		Chrysron	> 5000*	
Rat ♂	Subcutaneous	LD ₅₀ (mg/kg)		
		Chrysron	> 2000*	
Rat ♀	Subcutaneous	LD ₅₀ (mg/kg)		
		Chrysron	> 2000*	

* Neither mortality nor symptoms of intoxication at all during the test period.

れない特徴を示す点で、他のピレスロイド系殺虫剤とは著しく異なっている。

3. イエバエ、チャバネゴキブリに対する接触法による殺虫効力。

クリスロンの接触による殺虫効果を知るために、乳剤あるいはアセトン溶液を塗布したベニヤ板面にイエバエ成虫、もしくはチャバネゴキブリ成虫を一定時間接触させた。また1週間後の残留効果を調べた。

第4表に示すようにクリスロンのイエバエに対する接触法によるノックダウン効果は、塗布当日においてはフタルスリンに劣るが、ピレトリンと同等もしくはそれ以上であり、1週間後においてはピレトリン、アレスリンなどよりすぐれている。

また第5表中に示したようにチャバネゴキブリに対してもすぐれた効果を示し、フェニトロチオンに比較

しても、速効性、残留効果の両面からみて遜色がない。

すでに述べたようにこの場合もイエバエ、チャバネゴキブリを通じて、クリスロンは他のピレスロイドに比しノックダウン—死虫率の点ですぐれている。

4. NAIDM系イエバエおよびチャバネゴキブリに対するエアゾールによる殺虫効力。

NAIDM系イエバエに対してはCSMAのAerosol Test method、チャバネゴキブリに対しては長沢式噴霧降下装置を使用する。直接噴射法によってクリスロンのエアゾール製剤における殺虫効力をしらべた。

第6表に示したようにイエバエに対しては、クリスロンのノックダウンは初期にはフタルスリンに劣るが、最終の15分後では遜色のない効力を示し、またピレトリンよりはむしろ若干すぐれた効力を示した。

Table 2. Insecticidal (knock down) activity of Chrysron against houseflies and mosquitoes by glass chamber method.

Insects	Oil preparation		% Knock down at indicated intervals										KT50 second
	Insecticides	Conc. %	38 sec.	53 sec.	75 sec.	105 sec.	150 sec.	210 sec.	300 sec.	420 sec.	600 sec.		
Housefly (SK strain)	Chrysron	0.1	0	0	0	0	2.0	16.3	50.9	75.3	96.9	310	
	Chrysron	0.3	0	0	1.0	15.4	42.6	81.0	97.0	100	100	155	
	Chrysron	0.5	0	3.1	13.3	31.5	64.9	86.0	94.0	100	100	125	
	Chrysron	0.7	0	2.0	11.9	45.8	86.3	97.0	99.0	100	100	110	
	Phthalthrin	0.1	6.2	21.4	44.7	64.1	86.7	92.9	95.9	99.0	100	85	
	Allethrin	0.1	2.0	4.1	10.2	20.5	41.9	69.4	85.9	90.9	97.0	165	
	Pyrethrin	0.1	4.1	19.8	47.9	68.6	81.8	92.6	95.9	97.5	100	80	
Housefly (NAIDM strain)	Chrysron	0.1	0	0	0	0	1.0	27.0	80.0	97.0	100	245	
	Phthalthrin	0.1	2.0	18.4	62.3	83.8	93.0	97.0	99.0	100	100	68	
	Allethrin	0.1	0	0	5.0	27.8	59.0	82.4	98.0	100	100	138	
	Pyrethrin	0.1	5.3	23.3	52.9	79.3	92.8	99.0	100	100	100	75	
Mosquito	Chrysron	0.05	0	0	0	1.1	4.2	5.2	22.9	48.0	76.9	430	
	Phthalthrin	0.05	6.5	15.7	19.9	33.0	57.8	78.4	87.7	95.6	98.8	125	
	Allethrin	0.05	0	0	0	1.1	3.2	13.6	27.5	54.4	81.5	380	
	Pyrethrin	0.05	14.5	21.7	27.9	41.2	64.8	73.2	84.6	95.8	97.9	120	

Table 3. Insecticidal activity of Chrysron against houseflies (NAIDM strain) by Peet-Grady method.

Oil Preparation		% Knockdown				% Mortality after 24 hrs.	OTI difference	
Insecticides	conc. %	2.5 min.	5 min.	7 min.	10 min.		Knockdown 5 min.	Mortality 24 hrs.
Chrysron	0.1	0	8.2	40.8	77.6	77.6	-79.7	+8.9
OTI*		69.7	87.9	94.0	96.0	68.7		
Phthalthrin	0.1	72.0	93.0	94.0	96.0	49.0	+6.3	-16.3
OTI		74.5	87.7	90.9	97.0	65.3		
Allethrin	0.1	15.2	44.5	59.6	81.8	13.1	-44.1	-47.3
OTI		67.7	88.6	92.7	93.7	60.4		

* OTI: Official Test Insecticide of CSMA (Pyrethrin 0.1%)

Table 4. Residual contact activity of Chrysron against houseflies (SK strain).

Emulsifiable concentrate		Immediately after treatment					One week after treatment					
Insecticides	conc. %	% Knockdown (min)					% Mortality after 24 hrs.	% Knockdown (min)				
		5	10	20	40	60		5	10	20	40	60
Chrysron	0.1	0	33.7	89.6	100	100	100	1.7	1.7	13.3	61.7	71.7
Phthalthrin	0.1	1.7	55.8	96.6	100	100	0	5.0	21.7	55.0	76.7	93.3
Allethrin	0.1	0	25.4	96.7	96.6	100	0	5.2	1.7	1.7	3.3	3.3
Pyrethrin	0.1	1.7	31.7	75.0	91.7	98.3	0	0	1.7	6.7	16.7	26.7

Table 5. Residual contact activity of Chrysron against german cockroach.

Insecticides	dosage mg/400 cm ²	Immediately after treatment					One week after treatment					
		% Knockdown (min)					% Knockdown (min)					% Mortality after 24 hrs.
		10	20	40	80	120	10	20	40	80	120	
Chrysron	10	3	50	90	97	100						63
	20	27	80	100	100	100						70
	40	33	100	100	100	100						77
Phthalthrin	10	35	35	66	76	76						10
	20	50	70	70	70	90						17
	40	43	57	77	83	90						10
Fenitrothion*	10	0	0	0	0	63						57
	20	0	0	0	10	67						57
	40	0	0	0	7	83						67

* Fenitrothion: *O, O*-dimethyl *O*-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioate

Table 6. Insecticidal activity of Chrysron in aerosol formulation against houseflies (NAIDM strain).

Conc. (%) Insecticides	Dosage (g/1000ft ³)	% Knockdown			% Knockdown Mortality 24 hrs.	OTA difference	
		5 min.	10 min.	15 min.		Knockdown 15 min.	Mortality 24 hrs.
Chrysron 0.1%	3.38	0.6	3.4	21.9	11.8	-40.4	-22.9
Chrysron 0.2%	3.56	1.2	14.8	65.5	54.3	+3.2	+19.6
Chrysron 0.3%	3.38	2.8	20.4	76.5	63.8	+14.2	+29.1
Chrysron 0.4%	3.38	3.2	32.2	83.9	80.5	+21.6	+45.8
Phthalthrin 0.2%	3.24	5.4	18.1	48.1	6.0	-14.2	-28.7
Phthalthrin 0.3%	3.15	8.3	28.9	62.5	3.6	+0.2	-31.1
Phthalthrin 0.4%	3.20	9.2	40.4	79.5	15.4	+17.2	-19.3
Pyrethrin 0.2%	3.29	3.8	16.4	44.7	2.4	-17.6	-32.3
Pyrethrin 0.4%	3.29	9.8	34.8	63.4	10.2	+1.1	-24.5
OTA*	3.24	6.7	32.3	62.3	34.7	—	—

* OTA: Official Test Aerosol of CSMA (Pyrethrin 0.4%, DDT 2%)

また致死効力の点では、前述の Peet-Grady による油剤の場合と同様ノックダウン虫の蘇生率は、フタルスリン、ピレトリンに比較してはるかに少ない。

次にチャバネゴキブリに対するおのおののエアゾールの効果を、長沢式噴霧降下装置を使用する直接噴射によって調べてみた。その結果は第7表に示すとおりで、クリスロンは、初期のノックダウン効果は他のピレスロイドに比較して劣るが、致死効力においては最もすぐれておりピレトリンと同様100%の致死率を示している。

5. クリスロンに対する共力剤の効果および他のピ

レスロイドあるいは共力剤の加用によるエアゾールの殺虫効力。

次にクリスロンに、ピレスロイド殺虫剤の共力剤として知られている2, 3の化合物、もしくは他のピレスロイド化合物を添加した油剤、エアゾールのイエバエに対する殺虫効果をしらべた。

まずクリスロンに各種の共力剤を5倍量および50倍量添加した油剤を使用して、SK系イエバエに対する効果をターンテーブル法によってしらべた。

第8表に示したようにクリスロンに対し従来ピレスロイドに常用されている各種の共力剤を5倍量加えた

Table 7. Insecticidal activity of Chrysron against German cockroach by direct spray method.

Oil-based Aerosol		Dosage (mg)	% Knock down				% Mortality 3 days.
Insecticides	conc. %		2.5 min.	5 min.	10 min.	20 min.	
Chrysron	0.4%	460	8.0	32.0	75.0	92.0	100
Phthalthrin	0.4%	490	72.0	92.0	92.0	98.0	52.0
Allethrin	0.4%	470	37.6	79.1	90.4	100	74.9
Pyrethrin	0.4%	460	76.0	76.0	86.0	98.0	100

Table 8. Effect of synergists in oil-based spray by turn table method.

Insecticides	Synergists	LC ₅₀ (mg of insecticides) 100ml	Degree of Synergism
Chrysron	—	14.3	1.0
Chrysron	× 5 P-Butoxide	3.7	1.16
Chrysron	× 5 Sulfoxide	3.9	1.10
Chrysron	× 5 MGK 264	4.5	0.95
Chrysron	× 5 Safroxane	3.7	1.16
Chrysron	× 5 N-Propyl Isome	4.3	1.0
Chrysron	—	3.0	1.0
Chrysron	×50 P-Butoxide	1.3	2.30
Chrysron	×50 Sulfoxide	1.5	2.00
Chrysron	×50 MGK 264	1.7	1.77
Chrysron	×50 Safroxane	1.3	2.30
Chrysron	×50 N-Propyl Isome	2.6	1.69
Phthalthrin	—	69	1.0
Phthalthrin	× 5 P-Butoxide	22	3.14
Allethrin	—	84	1.0
Allethrin	× 5 P-Butoxide	32	2.62
Pyrethrin	—	42	1.0
Pyrethrin	× 5 P-Butoxide	9.5	4.42

ものでは、いずれも見べき殺虫効力の増強はなかった。この場合共力剤の量はクリスロンの殺虫効力がすぐれているために従来に比してはるかに少ないので、油剤中の共力剤量を他のピレスロイドの場合に近づけるため、クリスロンに対して50倍量を添加する方法で、その効果をしらべてみた。この場合も共力効果の最もすぐれているピペロニルブトキサイドの添加で2、3倍の効力増強しか示さなかった。したがってクリスロンは共力剤による殺虫力の増強は少ないといえる。

次に、現在防疫用のエアゾール剤としては、ピレトリンとピペロニルブトキサイドの製剤が多く使われているが、クリスロンの致死効力のすぐれている点に着

目し、もっともノックダウン効力のすぐれているフタルスリンとクリスロンあるいはさらにピペロニルブトキサイドを添加したエアゾールなどについての効果をしらべてみた。

その結果は第9表に示したように、フタルスリン0.2%+クリスロン0.05→0.1%で、ピレトリン0.2%+ピペロニルブトキサイド1.6%に匹敵する効果を示し、またフタルスリン0.4%+クリスロン0.1%もしくはフタルスリン0.2%+クリスロン0.05%+ピペロニルブトキサイド1.25%の組合わせは、ピレスリン0.4%+ピペロニルブトキサイド3.2%に匹敵する殺虫効果を示すことが知れた。

Table 9. Insecticidal activity of Chrysron and other pyrethroids against houseflies (NAIDM strain) in various aerosol formulations.

Conc. (%) Insecticides	Conc. (%) Synergists	Dosage (g/1000ft ³)	% Knockdown			% Knockdown Mortality 24 hrs.	OTA difference	
			5min.	10min.	15min.		Knockdown 15min.	Mortality 24hrs.
Chrysron 0.05% Phthalthrin 0.2%	—	3.01	28.3	65.6	87.5	64.6	+2.5	+12.4
Chrysron 0.05% Phthalthrin 0.2%	P-Butoxide 1.25%	3.10	28.5	64.2	93.1	90.3	+8.1	+38.1
Chrysron 0.1% Phthalthrin 0.2%	—	2.69	29.1	63.2	90.5	84.6	+5.5	+32.4
Phthalthrin 0.2%	P-Butoxide 1.6%	3.08	27.1	61.7	85.6	59.6	+0.6	+7.4
Chrysron 0.1% Phthalthrin 0.4%	—	3.10	49.3	76.4	95.6	91.0	+10.6	+38.8
Phthalthrin 0.4%	P-Butoxide 3.2%	2.96	45.2	79.7	95.9	91.9	+10.9	+39.7
Pyrethrin 0.2%	P-Butoxide 1.6%	2.96	29.7	70.1	92.3	74.7	+7.3	+22.5
Pyrethrin 0.4%	P-Butoxide 3.2%	2.94	38.0	78.7	97.2	90.4	+12.2	+38.2
Chrysron 0.05% Pyrethrin 0.2%	—	2.94	24.4	50.4	82.2	52.9	-2.8	+0.7
OTA		3.19	31.2	63.8	85.0	52.2	—	—

従来のピレスロイドが速効的な反面蘇生の割合が比較的高いために、その致死効果を強化する目的で共力剤、あるいは塩素系殺虫剤、有機磷系殺虫剤などの添加を余儀なくされているが、以上の結果からすればクリスロンは、このような従来の害虫防除剤の組成を変え得る力のあるすぐれた殺虫特性を持ったピレスロイド化合物であるといえる。

引用文献

- 1) LaForge, F.B., H.L. Haller: *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1061, 1777 (1936).
- 2) LaForge, F.B., W.F. Barthel: *J. Org. Chem.* 10, 15, 144 (1945).
- 3) LaForge, F.B., S.B. Soloway: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 186 (1947).
- 4) Milton S. Schechter, Nathan Green, F.B. LaForge: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3165 (1949).
- 5) Kato, T., K. Ueda, K. Fujimoto: *Agr. Biol. Chem.* 28, 914 (1964).
- 6) Elliott, M., A.W. Farnham, N.F. Janes, P. H. Needham, B.C. Pearson: *Nature* 213, 493 (1967).
- 7) Campbell, F.L., W.N. Sullivan: *Soap and*

Sanit. Chemicals 14, No.6, 119 (1938).

- 8) Peet-Grady Method: *Soap and Chemical Specialties* Blue Book 233 (1965).
- 9) Aerosol Test Method: *Soap and Chemical Specialties* Blue Book 236 (1965).
- 10) 長沢純夫: 防虫科学 18, 183 (1953).
- 11) 林 晃史, 廿日出正美: 防虫科学 32, 61 (1967).
- 12) 林 晃史, 廿日出正美: 防虫科学 33, 39 (1968).

Summary

Insecticidal activity of a new pyrethroidal compound Chrysron (NRDC-104) or 5-benzyl-3-furylmethyl *dl-cis*, *trans*-chrysanthemate was compared with that of Pyrethrins, phthalthrin or allethrin. Although Chrysron was very low-toxic to warm blooded animals, e.g. oral LD₅₀ of more than 5g/kg for mice, it exhibited tremendous efficacy against insects of medical importance; by direct contact application Chrysron was found to be 11 to 29 times more effective against houseflies, 4 times against mosquitoes and 1.5 times against German cockroach than Pyrethrins. In oil-based aerosol and oil formulations as well,

this new pyrethroidal compound showed insecticidal activity superior to other pyrethroids, characterized by the higher knockdown-mortality activity, although it was inferior to pyrethrins or phthalthrin in initial knock-down activity. Furthermore, Chrysron had better residual con-

tact effectiveness against cockroaches and houseflies. With the above-mentioned properties, Chrysron can replace in practical applications of various kinds of synergists now available in enhancing the efficacy of other pyrethroids.

Synthesis and Biological Activities as Insecticides and Fungicides of Saligenin Cyclic Phosphorothiolates. Ken KOBAYASHI, Morifusa Eto*, Yasuyoshi OSHIMA**, Tadayoshi HIRANO, Toshiharu Hosoi and Shigeki WAKAMORI (Kumiai Chemical Co., Shimizu, *Department of Agricultural Chemistry, Kyushu University, Fukuoka and **Faculty of Agriculture, Meiji University, Kawasaki) Received August 24, 1969. *Botyu-Kagaku*, 34, 165, 1969.

21. サリゲニン環状チオールリン酸エステルの合成とその殺虫ならびに殺菌性 小林 健, 江藤守総*, 大島康義**, 平野忠美, 細井敏治, 若森基熙 (クミアイ化学工業株式会社化学研究所, *九州大学農学部農芸化学科, **明治大学農学部農芸化学科) 44. 8. 24 受理

数種のサリゲニン環状チオールリン酸エステルを合成し, その生物活性について検討した。これらは殺虫性と共に殺菌性も有している。殺虫力は S-アルキル基が小さいほど強く, メチル誘導体 (2-methylthio-4H-1, 3, 2-benzodioxaphosphorin-2-oxide) が最も強い。一方, イモチ病に対してメチル, エチルおよび n-ブチル誘導体が顕著な予防効果を示した。しかし, 治療効果については, エチルおよび n-ブチル体は優れているが, メチル体にはほとんど活性がなかった。これらチオールエステル類はコリンエステラーゼのほか SH 酵素も阻害することから作用機構について考察した。

A number of saligenin cyclic esters derived from phosphorus acids have been synthesized and evaluated for their biological activities by Eto and his coworkers¹⁻⁸⁾, since they^{9,10)} found saligenin cyclic *o*-tolyl phosphate as the active metabolite of tri-*o*-tolyl phosphate (TOCP), a neurotoxic substance. The cyclic esters show interesting variety in toxicity, which appear to be decided by an exocyclic substituent on phosphorus¹¹⁾. The esters having a big substituent are active to cause ataxia¹²⁾ in hen and are synergistic with malathion¹³⁾ but are not insecticidal. On the other hand, the esters having a small alkyl group are not ataxic but highly insecticidal¹³⁾.

Thus, methyl phosphorothionate (2-methoxy-4H-1, 3, 2-benzodioxaphosphorin-2-sulfide; salithion¹⁴⁾) is now practically used as insecticide. We undertook to prepare the isomeric phosphorothiolate and its homologs for the evaluation of biological activities and found that some of them had fungicidal activity as well as insecticidal activity.

Experimental

Chemical

Phosphorodichloridothiolates. To a mixture of three equivalents of phosphorus oxychloride and one equivalent of pyridine was added in dropwise one equivalent of appropriate mercaptan with stirring at 20 to 50°C. After stirring for four hours the precipitation of pyridinium chloride was separated by filtration. Unreacted phosphorus oxychloride was distilled off and the residue was fractionally distilled.

Saligenin cyclic phosphorothiolates. Phosphorodichloridothiolates reacted with saligenin in the presence of solvent and pyridine or other tertiary amines at room temperature or at about 50°C. The products were purified by distillation *in vacuo* or recrystallization. The following example is shown as a typical procedure.

2-Methylthio-4H-1, 3, 2-benzodioxaphosphorin-2-oxide. To a mixture of saligenin (6.2 g), pyridine (8 g) and chloroform (100 ml) was added dropwise methyl phosphorodichloridothiolate (8 g) with stirring at 20°C. After stirring three hours, the reaction mixture was washed in sequence