

ることがわかつたが、特に (X) は PCP の約10倍の効力を有し、極めて優秀な殺菌性化合物であることを知つた。

本研究を行うに当り御指導、御鞭撻を賜つた武居、大野両教授、中島助教授に厚く御礼申上げる。

文 献

- 1) D. Jerchel, H. Oberheiden: *Angew. Chem.* **67**, 145 (1955).
- 2) H. L. Haller: *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.* **39**, 469 (1947).
- 3) R. Riemschneider: *Z. angew. Entomol.* **35**, 500 (1954).
- 4) J. W. Churchill: *U. S. Pat.* 2, 698, 866, Jan. 4, (1955).
- 5) M. Hamada: *Botyu-Kagaku* **22**, 231 (1957).
- 6) R. Riemschneider: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4853 (1953).
- 7) L. Thorp, E. A. Wildmann: *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 347 (1915).
- 8) S. Nagasawa: *Botyu-Kagaku* **18**, 183 (1953).

Résumé

The compound obtained by methylating the condensation product (I) of 2,5-dichlorophenol with chloral was identical with the condensation product of 2,5-dichloroanisole with chloral, differing from the case of 2,4-dichlorophenol.

To a mixture of compound II and diethylene glycol was added a concentrated potassium hydroxide solution, and the mixture was heated at 150–60° for 4 hours. In this reaction, compounds III (mp. 169.5–70°), IV (mp. 130–30.5°), V (mp. 146–47°), VI and VII (mp. 172–72.5°) were obtained. Alternative method for the preparation of VII was found in the condensation of 2,5-dichlorophenol with formalin. Then compound VII was dechlorinated to 1,1-bis-(*p*-hydroxyphenyl)-methane with sodium in liquid ammonia. From the above, it is confirmed that the structures of compounds I–VII are as shown in Chart 1.

1,1-Bis-(4'-hydroxy-2',5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (I) and 1,1-bis-(2'-hydroxy-3',5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (X) were examined for insecticidal activity by contact test on adults of the common housefly in kerosene solution. In this test, compounds I and X were 0.08 and 0.14 times as effective as *p,p'*-DDT, respectively (Tables 1–3). In the fabric protection test with carpet beetle larvae, both compounds were almost ineffective (Table 4). On the other hand, the fungicidal activities of these compounds against the germination of the conidia of *Ophiobolus miyabeanus* were superior to pentachlorophenol, especially, compound X was ten times as effective as pentachlorophenol (Table 5).

On the Formation of Eutectic Mixture with DDT and γ -BHC. Studies on the Insecticidal Effect of Camphor Derivatives. V. Kaoru Ohta (Laboratory of Food, Kyoto Women's University, Kyoto) and Yasunosuke Ikeda (Takamine Research Laboratory, Sankyo Co. Ltd., Yasu, Shiga Pref.): Received July 29, 1957. *Botyu-Kagaku* **22**, 318, 1957 (with English résumé 322).

54. DDT, γ -BHC との共融混合物生成について * 樟脳誘導体の殺虫効力に関する研究 第5報 太田馨 (京都女子大学 食品学教室)・池田安之助 (三共株式会社 高峰研究所) 32. 7. 29 受理

DDT 又は γ -BHC に α' -chlorocamphor, α -bromocamphor 等の樟脳誘導体を各種割合に混合してゆく時は有機化合物に樟脳を混合してゆく場合と同様に、ある割合において著しい融点降下の現象が見られ、特に DDT : α' -chlorocamphor = 35 : 65 (1 モル : 3.5 モル) の時 11° の最低融点共融混合物が得られる。又混合物の殺虫試験を行つた結果、DDT, γ -BHC 単剤又は DDT + 樟脳, γ -BHC + 樟脳混合物よりも高い効力を示し、樟脳誘導体を DDT 又は γ -BHC に混合することにより、強力な高濃度乳剤原液が得られることを知つた。

樟脳と種々の有機化合物とを混合するときは、ある割合において融点が甚だ低い共融混合物を作ることが知られている¹⁾。Rast²⁾ はこの現象を応用して樟脳を溶媒として各種有機化合物の分子量測定を行い好結果

* 本報告の概要は昭和32年4月27日日本農芸化学会関西支部例会第139回講演会にて発表。

を得た。又小野等⁹⁾は樟脳と DDT とを種々の割合に混合する時も著しい融点降下を示し、樟脳 2 モルに対し DDT 1 モルの場合に最低融点を示し、42°の共融混合物を得ると報告している。

かかる樟脳の興味ある特性が樟脳の新用途として、DDT の優秀な固体溶媒に利用せられ、更に DDT の高濃度乳剤調製に役立つものとして注目されている。

著者等¹⁻⁶⁾は先に樟脳塩素および臭素化合物が樟脳自体よりも殺虫効力が優れていることを知ったので、これら樟脳誘導体も樟脳と同様種々の有機化合物との混合により、著しい融点降下の現象を示し、共融混合物生成の特性を有するものと思われ、又それらの共融混合物は樟脳との共融混合物よりも殺虫効力は高くなるものと予想されるので、これらの点を明らかにせんとして、DDT、 γ -BHC に対して実験を行つた結果、予想通りの著しい融点降下の現象が見られ、又共融混合物の殺虫効力も樟脳混合時よりは極めて高い効力を示した。更にある稀釈濃度においては DDT または γ -BHC 単用の場合よりも、各々の 1 部を樟脳誘導体で置換した方が高い殺虫効力を示し、DDT、 γ -BHC に樟脳誘導体特に α' -chlorocamphor を混合することにより殺虫効力を増強せしめうることを知った。

実験の部

I) 共融混合物について

融点測定。先に合成¹⁻⁶⁾した α' -chlorocamphor (mp. 98°), α -bromocamphor (mp. 76°) 等の樟脳誘導体と DDT 又は γ -BHC, および樟脳 (mp. 178°) と DDT 又は γ -BHC の夫々を各種割合に混合し、通常の毛细管による融点測定法に準じ混合物の融点測定を行つた。融点は湿潤点を経て測定されるが、湿潤点は肉眼的観察では極めて不明瞭で正確な測定が困難なため省略した。なお実験に使用した DDT は工業製原末を数回アルコールにて再結精製した mp. 108° のものであり、 γ -BHC は市販の Lindane を同

様アルコールにて再結精製した mp. 113° のものである。

各種混合物の融点測定結果を表示すると第 1 表の通りであり、これを図示すると第 1 図および第 2 図の如

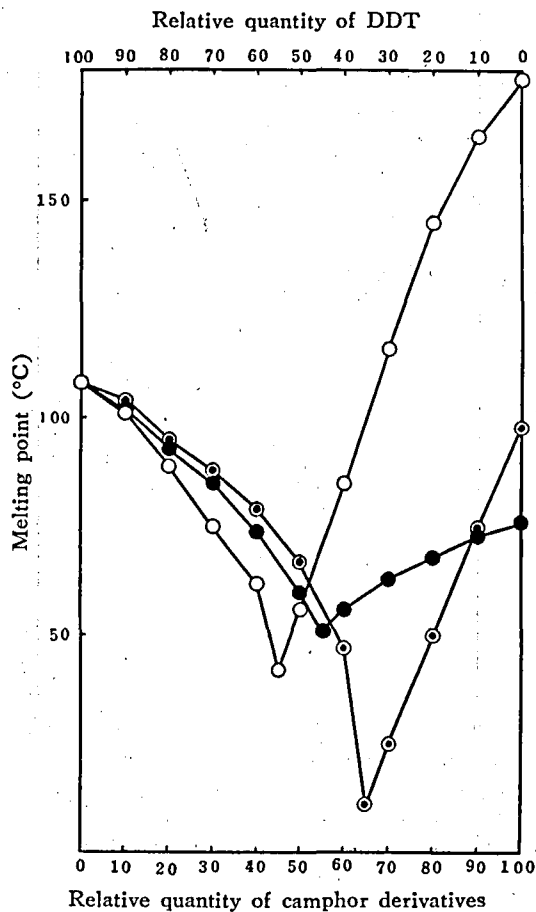


Fig. 1. Relation of proportions of the DDT + camphor derivatives mixture to their melting points. —○— DDT + camphor
—○— DDT + α' -chlorocamphor
—●— DDT + α -bromocamphor

Table 1. Melting points of mixtures.

Ratio	DDT or γ -BHC	100	90	80	70	60	54	50	45	40	35	30	25	20	10	0
(%)	Camphor or its derivative	0	10	20	30	40	46	50	55	60	65	70	75	80	90	100
Melting point (°C)	DDT+camphor	108	101	89	75	62	42	56	—	85	—	116	—	145	165	178
	DDT+ α' -Cl. C.	108	104	95	88	79	—	67	—	47	11	25	—	50	75	98
	DDT+ α -Br. C.	108	102	93	85	74	—	60	51	56	—	63	—	68	73	76
	γ -BHC+camphor	113	101	90	80	70	—	59	—	108	—	135	—	115	169	178
	γ -BHC+ α' -Cl. C.	113	108	102	93	81	—	69	—	47	—	65	—	78	90	98
	γ -BHC+ α -Br. C.	113	107	101	95	89	—	81	—	70	—	60	53	59	69	76

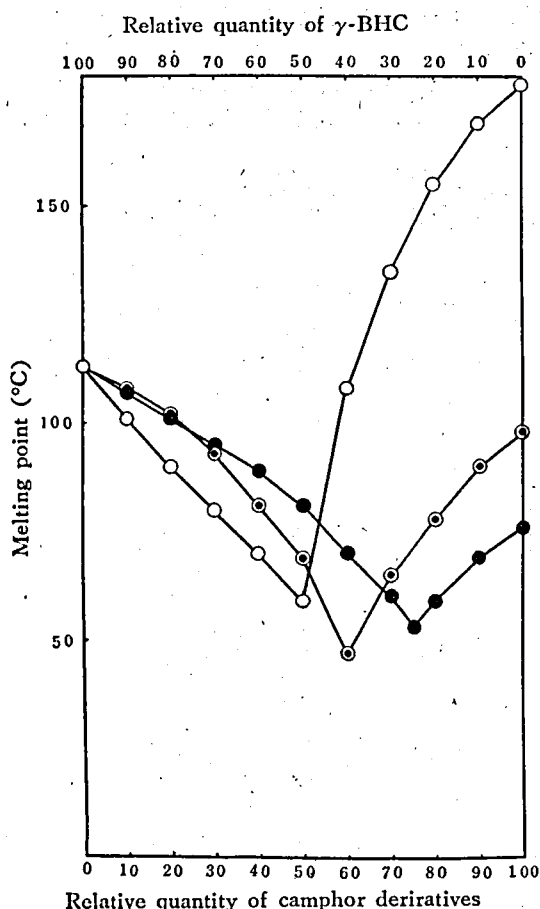


Fig. 2. Relation of proportions of the γ -BHC+camphor derivatives mixture to their melting points. —○— γ -BHC+camphor

—○— γ -BHC+ α' -chlorocamphor

—●— γ -BHC+ α -bromocamphor

くである。

以上の結果を見ると、各種混合物の最低融点は何れも DDT, γ -BHC の融点より極めて低下しているが、樟脳誘導体の種類によりその程度にはかなりの差がある。これらの融点降下度を比較するために、各混合物

の最低融点降下度の DDT, γ -BHC 融点に対する融点降下率を算出すると第2表の通りである。

Table 2. Degree of lowering of melting point.

mixture	percentage
DDT+C.	$(108-42)/108 \times 100 = 61.1$
DDT+ α' -Cl. C.	$(108-11)/108 \times 100 = 89.8$
DDT+ α -Br. C.	$(108-51)/108 \times 100 = 52.8$
γ -BHC+C.	$(113-59)/113 \times 100 = 47.8$
γ -BHC+ α' -Cl. C.	$(113-47)/113 \times 100 = 58.4$
γ -BHC+ α -Br. C.	$(113-53)/113 \times 100 = 53.2$

第2表によると、DDT+樟脳誘導体混合物の方が γ -BHC+樟脳誘導体混合物 より高い降下率を示す傾向が見られる。中でも DDT+ α' -chlorocamphor 混合物が最大の融点降下率を示し、DDT : α' -chlorocamphor = 35 : 65 (1モル : 3.5モル) の場合最低の共融点 11° を示す共融混合物が得られ、小野等³⁾ の研究における DDT + 樟脳混合時の 42° より極めて低融点のものであつた。 γ -BHC に対しては α' -chlorocamphor 混合物が最低の融点を示したが DDT の場合程ではなかつた。以上の事柄より DDT, γ -BHC の低融点共融混合物を得るには樟脳よりも α' -chlorocamphor を混合する方が良好であることを知つた。

最低融点を示した DDT+ α' -chlorocamphor 共融混合物の比重は 1.3126 であり、そのまま室温に放置するも結晶の析出等は見られず、又種々の高濃度乳剤原液の調製を試みたが、次表の如き組成のものは -5° に3日間冷却放置するも結晶の析出、乳化の分離等は認められなかつた。

DDT 35%, α' -chlorocamphor 46%, Kerosene 10%, 乳化剤 9%。

II) 殺虫試験

前記樟脳誘導体と DDT 又は γ -BHC との混合物の殺虫効力を検討するため、夫々の単体ならびに混合

Table 3. Formulation of original γ -BHC emulsion (%).

Code sign	γ -BHC	α' -Cl. C.	α -Br. C.	C.	Emulsifier*	Xylene	CCl ₄
γ -BHC	10				10	70	10
α' -Cl. C.		10			10	70	10
α -Br. C.			10		10	70	10
C.				10	10	70	10
γ -BHC+ α' -Cl. C.	5	5			10	70	10
γ -BHC+ α -Br. C.	5		5		10	70	10
γ -BHC+C.	5			5	10	70	10

* Emulsifier=Toxmul-500

物の乳剤を調製し、アズキゾウムシ成虫に対する殺虫試験を行った。主剤の混合割合は葉量比較に便なるため単剤の場合は 10%，混合剤の場合は 5%+5%=10% であり乳剤原液の組成は第3表、第4表の通りである。

試験方法は通常の浸漬法によつた。すなわち薬剤を所定の濃度に稀釈し、その稀釈液 50cc 中に研究室に

て累代飼育をしたアズキゾウムシ *Callosobruchus chinensis* L. の羽化後24時間を経過した健全なもの 100 個体前後を液温 20° に 10 秒間浸漬処理し、後 3 寸シャーレに放し、室温 28° に放置して、48時間後の死虫数を集計し、これより死虫率を算出した。試験は 10回繰返した。試験の結果を表示すると第5表および第6表の通りである。

Table 4. Formulation of original DDT emulsion (%).

Code sign	DDT	α' -Cl. C.	α -Br. C.	C.	Emulsifier	Solvent naphtha
DDT	10				6	84
α' -Cl. C.		10			6	84
α -Br. C.			10		6	84
C.				10	6	84
DDT+ α' -Cl. C.	5	5			6	84
DDT+ α -Br. C.	5		5		6	84
DDT+C.	5			5	6	84

Table 5. Comparative effectiveness of γ -BHC and its mixture with camphor derivatives against the adult of Azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L. in laboratory test. Mortality per cent at 48 hours after treatment. Results of ten replications. 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 (code sign)	Dilution						Nos. of insects used
	50	100	200	400	800	1600	
γ -BHC		100.0	96.4	91.9	90.0	83.7	1376
α' -Cl. C.	37.4	23.9	21.3	15.5	—	—	759
α -Br. C.	23.4	17.3	10.0	7.1	—	—	795
C.	11.7	7.9	6.4	3.7	—	—	995
γ -BHC+ α' -Cl. C.		100.0	98.6	93.1	87.8	82.6	1346
γ -BHC+ α -Br. C.		100.0	95.1	89.1	85.1	79.6	1192
γ -BHC+C.		93.9	92.6	88.9	79.6	75.4	1166

Table 6. Comparative effectiveness of DDT and its mixtures with camphor derivatives against the adult of Azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L. in laboratory test. Mortality per cent at 48 hours after treatment. Results of ten replications. 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 (code sign)	Dilution					Nos. of insects used
	50	100	200	400	800	
DDT		93.4	88.6	49.8	16.4	985
α' -Cl. C.	18.5	5.9	2.5	0.4	—	974
α -Br. C.	7.3	2.8	0.0	0.0	—	1012
C.	6.0	1.9	0.0	0.0	—	971
DDT+ α' -Cl. C.		94.2	65.7	16.0	3.2	995
DDT+ α -Br. C.		85.7	41.3	9.6	1.7	988
DDT+C.		89.5	62.0	15.5	2.7	1006
Control					0.0	250

以上の殺虫試験結果を考察すると、 γ -BHC に対して樟脳誘導体を混合した場合、樟脳混合時よりも殺虫効力は何れも高くなり、又稀釈度 200 倍、400 倍においては、 γ -BHC 単剤よりも γ -BHC の半量を α' -chlorocamphor で置換した方が効力は強く、ある種の連合作用のあることを示している。更に γ -BHC の薬量を考える時、 γ -BHC の 200, 400, 800, 1600 倍と、 γ -BHC + α' -chlorocamphor, γ -BHC + α -bromocamphor の 100, 200, 400, 800 倍の夫々すなわち γ -BHC の 2 倍稀釈度のものと混合物中の γ -BHC 量は同量であるにも拘らず、その殺虫効力は何れも樟脳誘導体を混合した方が高い。この事は樟脳誘導体自身がある程度の殺虫効力を有することに起因すると思われるが、他にある種の連合作用があると想像せられ、 γ -BHC の効力強化として興味がある。何れにしても樟脳塩素又は臭素化合物を γ -BHC に添加することにより、 γ -BHC の殺虫効力をかなり増大せしめることが出来る。

一方 DDT に対して樟脳誘導体を混合した場合も γ -BHC の場合と同様の傾向が見られるが、DDT + α -bromocamphor 混合物の方が DDT + camphor 混合物より効力が低い点があり、又稀釈度 100 倍の時のみ DDT 単剤よりも DDT + α' -chlorocamphor 混合物の方が殺虫効力が高くあらわれている。又 DDT の薬量を考える時は DDT + α' -chlorocamphor, DDT + camphor 混合物が 2 倍稀釈度の同量 DDT 単剤より効力は高く、DDT + α -bromocamphor 混合物の効力は DDT + camphor より低く、DDT に対しては α -bromocamphor はかえって抑制的に作用するものの様である。

以上 DDT, γ -BHC に樟脳誘導体特に α' -chlorocamphor を混合する時は混合物の殺虫効力はかなり増強されることを知った。

要 約

1. DDT 又は γ -BHC に α' -chlorocamphor, α -bromocamphor 等の樟脳誘導体を混合してゆくときは、DDT に樟脳を加えてゆく場合と同様に、次第に混合物の融点は降下し、ある割合において甚だ低い融点の共融混合物を作り、さらに樟脳誘導体を増加するときは次第に融点は上昇する。

2. DDT, γ -BHC 融点に対する樟脳誘導体混合物の最低融点の降下率は、 α' -chlorocamphor 混合時が最大であり、 γ -BHC より DDT との混合物の方が大きく、特に DDT : α' -chlorocamphor = 35 : 65 (1 モル : 3.5 モル) 混合物が最低融点 11° を示し、最低共融混合物であつた。

3. γ -BHC に樟脳誘導体を混合した場合、アズキゾウムシ成虫に対する殺虫効力は樟脳混合時よりも高く、又ある稀釈度に於ては γ -BHC 単剤よりも γ -BHC の半量を α' -chlorocamphor で置きかえた方が良い結果を示し、ある種の連合作用が存在すると思われる。

4. DDT に樟脳誘導体を混合した場合も、 α' -chlorocamphor 混合物は γ -BHC と同様の殺虫効果を示す傾向が見られ DDT の効力を高めるが、 α -bromocamphor はかえって抑制的結果を示した。

終りに本研究に当り、終始御指導を賜つた京都大学農学部井上吉之教授、ならびに実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、および同製剤試験課長浜田吉一氏に深く謝意を表する。

文 献

- 1) 加藤均三：テルペン，下巻，667.
- 2) Rast, K.: Ber. 55, 1051 (1922).
- 3) 小野正夫・故小野嘉七：防虫科学，13, 1 (1949).
- 4) 太田馨・池田安之助：樟脳技協講，15, 42 (1950)
- 5) 太田馨・植物防疫，10, 378 (1956).
- 6) 太田馨・池田安之助：防虫科学，22, 219 (1957).

Résumé

When camphor derivatives; α' -chlorocamphor and α -bromocamphor, were mixed with DDT or γ -BHC, the melting points of the mixtures were depressed gradually and on a certain ratio, the mixtures formed eutectic mixtures having a very low melting point similarly when camphor was mixed with DDT, and when camphor derivatives were added more, the melting points of the mixtures were raised again gradually.

The degree of the lowering of melting point of the eutectic mixture for the melting point of DDT or γ -BHC, was the highest among the homologues when α' -chlorocamphor was mixed with DDT or γ -BHC and also, the degree of DDT + camphor derivatives mixture was higher than the γ -BHC + camphor derivatives mixture and especially the mixture such as DDT : α' -chlorocamphor = 35 : 65 (1 mol : 3.5 mol) had the lowest melting point showing 11°C .

The insecticidal effect of the γ -BHC + camphor derivatives mixture against the adults of the azuki-bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L., in

laboratory tests by the usual dipping method as shown in Table 5, was higher than the effect of the γ -BHC+camphor mixture and further, when half part of γ -BHC was substituted by α -chlorocamphor, it showed better effect than γ -BHC alone on a certain dilution. According to this result, it is seemed that camphor derivative has a some joint action for γ -BHC.

On the insecticidal effect of the DDT+camphor

derivatives mixture against the adults of the azuki-bean weevil as shown in Table 6, the DDT + α -chlorocamphor mixture was higher than the effect of DDT alone or DDT+camphor mixture alike γ -BHC but the effect of the α -bromocamphor+DDT mixture was lower than the DDT+camphor mixture. So, it is seemed that α -bromocamphor has a antagonistic action for DDT.

A Laboratory Method for Test of Repellency against Adult Housefly. Insect Repellents and Attractants. Part I. Yasunosuke IKEDA (Takamine Laboratory, Sankyo Co., Ltd. Yasu-cho, Shiga Pref.), Received July 31, 1957. *Botyu-Kagaku* 22, 323, 1957.

55. 殺虫剤に対する家蠅の忌避性* 忌避剤・誘引剤について 第1報 池田安之助(三共株式会社 高峰研究所) 32. 7. 31 受理

忌避効果の判定法として, lactose pellet を用い, その効力表示法について検討した。すなわち, 供試薬液をしみこませた濾紙の中央に約 50mg の lactose pellet (薬剤を全く含まない) を置き, 底面のみを金網とした硝子張り箱 24×24×15cm の中に設置し, 約 120 匹のイエバエをこの中に放した。忌避効果の判定は, この試験器中に放飼したイエバエの 20 時間内に摂食する lactose の量を基礎とするもので, 得られた値には次式を採用して効力の強弱を表示した。

$$\text{摂食率} = f_i = m_i / \sum m_i \times 100 \quad \text{忌避率} = r_i = (f_c - f_i) / f_c \times 100$$

m = lactose 摂食量 (mg), i = 試験に用いられた供試薬剤番号, c = 無処理区。

勿論, この方法から得られる値は比較的なものであつて, 忌避の効力を定量的に表示するものではないが, その再現性は大きい。数種薬剤の効力比較の反復試験値にはほとんど同じような結果があらわれた。この比較試験の結果, ピレトリン, アレスリンがもつとも忌避作用強く, 大部の有機塩素剤ではその作用は弱かつた。特にオルソ・ジクロルベンゼンでは忌避作用が急速に消失して無処理区と差がなかった。

Introduction

It has been well known that repellent substances are used chiefly to protect man, livestock and plant from the attack of insects. Most of these substances do not kill the insects but protect the plants and animals by repelling them^{5,12,14}.

The search for chemicals possessing insect repellent properties started in the early of the twentieth century. Later, a large number of organic compounds were tested in addition to effectual compounds as repellents recommended by various investigators from time to time^{3,5,7-10,13}.

On the other hand, with the development of chemical repellents, various methods for the evaluating repellencies such as bait traps, feeding

tests, or olfactometers have been designed by numerous workers^{1,4,13,15}.

The olfactometers are widely used for ascertainment of repellency in the laboratory tests. Bruce⁹, in his study of the repellencies of chemicals to houseflies, reported on the use of lactose pellet for the determination of residual repellencies.

It is the purpose of this work to deal with a modified method⁹ in testing and describing the method of evaluating results.

The writer wishes to express his gratitude to Dr. O. Shinoda, Prof. in Osaka University of Liberal Arts and the Director N. Kumasawa of this laboratory, for their helps and advices given him during the course of the present work. The writer is also indebted to Dr. T. Kajimura, the

* 本報告の概要は昭和32年4月6・7日の日本衛生動物学会第9回大会(於横浜)にて発表した。