

On a Standard Substance used in the Biological Assay of Pyrethrin Type Compounds. Studies on the Biological Assay of Insecticides. XXXI. Sumio NAGASAWA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University. Takatsuki, Ohsaka) Received Apr. 30, 1945. *Botyu-Kagaku* 19, 74-76, 1954. (With English résumé, 76).

12. ビレトリン類縁化合物の有効度の検定にもちいられる1標準物質について。殺虫剤の生物試験にかんする研究。第31報。長沢純夫(京都大学 化学研究所 武居研究室)
29. 4. 30 受理。

α -dl-trans-allethrin 粉剤の有効度ならびに有効成分減少の程度を1年余放置の試料について実験検討した結果、本物質はビレトリンおよびその類縁化合物を主剤とする粉剤の有効度を検定するとき、その標準物質として充分役立つことをしつた。

1. 緒 言

ビレトリンおよびその類縁化合物の有効度を生物学的に検定する際の標準物質に、アレスリンの1幾何異性体である α -dl-trans-allethrin をもちいることは、すでに 2, 3 の報告にもなされているが、これは本異性体の発見と同時に Schechter et al.⁽¹⁾ によつてその有用性が示唆され、井上⁽²⁾ によつてもその使用が提案されたところのものである。ところで本邦の殺虫剤製造業者は、まえまえからビレトリンおよびその類縁物質の有効度は、対象昆虫の終局における致死そのものよりも、前驅の麻痺過程である、致落下仰転の遲速を、第1義的な判定指標とかがえる傾向にあつた。そのためこれらの物質の実験室における生物学的検定は、それらが有する急速な致落下仰転効力をなんらかの装置と方法によつて、観察記録のしやすい方向にもつて行くことがどうしても必要である。先年筆

者⁽³⁾ はそのひとつの方法として、これをひとまづ粉剤に調製し、従来使用の撒粉剤降下装置にかける方法によつて、おもむねこの目的が達しえられることを α -dl-trans-allethrin を材料にしてたしかめた。今回あらたにのべようとすることは、こうして調製された α -dl-trans-allethrin 粉剤が、なお長期の保存にたえ、これが標準薬剤として、充分なる役割を果たしうるか否かを検討したひとつの実験結果である。

本文に入るにさきだち、供試昆虫の飼育と実験の助力ならびに数値の計算に尽力せられた柴田砂田子嬢に厚く謝意を表する次第である。

II. 実験材料

(1) α -dl-trans-allethrin 粉剤。この実験にもちいた6種の α -dl-trans-allethrin (mp 50.5~51.0°C) 粉剤はそれぞれ第1表の第2段にしめした日に、エーテルを溶媒とする溶解混合法によつて、タルクを

Table I. Time T (sec.)-per cent knock down Y_K of adults of the common housefly, *Musca domestica vicina* Macq., for 0.1% α -dl-trans-allethrin powders elapsed various times after preparing. Average of five experiments.

Sample	1	2	3	4	5	6
Date prepared	16/1/53	28/1/53	4/1/53	8/1/53	1/X/53	23/1/54
Days after preparing	374	362	353	262	147	2
Number of individuals	64	71	97	70	77	86
Time $t = \log T$	2.0	1.56	1.41	1.03	1.43	1.16
	2.1	1.56	2.81	4.12	2.86	2.33
	2.2	4.67	8.45	14.43	10.00	8.14
	2.3	18.75	18.31	24.74	20.00	24.42
	2.4	35.94	42.25	40.21	41.43	45.35
	2.5	57.81	63.38	63.92	62.86	60.47
	2.6	78.13	76.06	74.23	75.71	84.88
	2.7	90.63	91.55	90.72	82.86	92.21
	2.8	95.31	97.18	90.72	95.71	95.35
	2.9	96.88	98.59	96.91	98.57	100.00
	3.0	100.00	100.00	100.00	100.00	—

撥体として約 20g 調製、その後 50cc の三角フラスコに入れて、開栓のまま約 30°C の室温に実験の日まで放置したものである。なおここでもちいた撥体は Whittaker, Clark & Daniels, Inc., N. Y. から提供された Vermont 産の殺虫剤用 # 1750 のタルクである。

(2) 供試昆虫。この実験にもちいたイエバエ *Musca domestica vicina* Macq. はさきに記載した⁽¹⁾ それと全くおなじである。

III. 実験装置と方法

実験装置、方法ともにすでにしるした⁽¹⁾ ところとおなじで、6種の粉剤を最後に同時に試験し、効力減少の存否程度を測る方法をとった。なおまたポーログラフ法⁽²⁾ による有効成分含有量の決定は、供試粉剤の約 0.5g を秤量し、エチルアルコール 5cc を加え、よく攪拌し、静置後濾別して上澄液をとり、供試液とする方法をとった。

IV. 実験結果

実験の結果を表示すると第1表のごとくである。なおこれは 1954 年 2 月 25 日に温度 20°C の恒温室でおこなった結果である。

V. 考察

まづ、第1表の実験結果をプロビット法によつて整理すると、第2表にしめすような数値を与えるが、時間-致落仰転虫率等濃度回帰線の角係数、あるいは感受性の標準偏差としてしめされる数値からは、この場合、 α -dl-trans-allethrin 粉剤の変質はほとんどあるようにはおもわれない。また中央致落下仰転時間によつて効力の減少する割合をみても、その差はきわめてわずかで、No. 2 の場合をのぞけば 1 年余の貯蔵ではほとんど有効度は低下しないものの様である。すなわち第3表の第4列にみるように最後に調製された No. 6 のポーログラフ法によつて定量された有効成分含有量 0.97% を標準として生物学的に算定された α -dl-trans-allethrin 相当濃度の差はわずかに 0.05% にすぎない。No. 2 の相当濃度がひくいのは、第3表の第2列の数字にみるように、調製の当初においてすでに有効成分が少つたことによるものであろう。以上の結果から、 α -dl-trans-allethrin はこの種薬物の有効度を検定する際の標準物質として、粉剤の形態においても充分役立つものと結論してさしつかえなからう。なお、筆者は 1 年余の実験でこの問題の検討を打切つたが、標準薬剤は長くて 1 年の有用期間をもつ

Table 2. Characteristics of time-knock down regression isodoses of adults of the common housefly, *Musca domestica vicina* Macq., for 0.1% α -dl-trans-allethrin powders elapsed various times after prepaing.

Samples	Regression coefficient b_n	Standard deviation σ_n	Log median knock down time t_n	Median knock down time $\bar{T}_C$
1	5.456	0.183	2.45896	287.71
2	5.299	0.189	2.47515	298.64
3	5.540	0.220	2.45009	281.90
4	4.901	0.204	2.45741	286.69
5	5.740	0.174	2.43994	275.38
6	5.398	0.185	2.43367	271.44

Table 3. α -dl-trans-allethrin contents of samples determined by polarographic method⁽²⁾ and their median α -dl-trans allethrin equivalent concentration calculated from the results of biological assay⁽³⁾.

Sample	α -dl-trans-allethrin contents		Median α -dl-trans-allethrin equivalent concentration
Determined on	5/Ⅱ/53	27/Ⅱ/54	25/Ⅱ/54
1	0.094%	0.087%	0.092%
2	0.088	0.082	0.079
3	0.100	0.085	0.093
4	—	0.091	0.092
5	—	0.096	0.096
6	—	0.097	0.097

ものであれば充分その目的を果しうると考えたからである。それゆえ、将来もし、 α -dl-trans-allethrinが公的にも標準物質に規定され、規格の標準薬剤が発行される場合は、OTI⁽⁴⁾ にみるように、その貯藏、とりあつかいなどにかんして有効成分の変質減少を最小限度にとどめうるような措置を指示すべきであろう。

VI. 摘 要

α -dl-trans-allethrin 粉剤の有効度が1年余の貯藏において変質減少するか否かを撒粉降下装置法によつて実験検討した結果、これが標準薬剤として、ピレトリンおよび類縁化合物を主剤とする粉剤の有効度を検定する上に充分役たたしめうることをしつた。

VII. 引 用 文 献

- (1) Anonymous : Soap Sanit. Chemicals 21 (6), 137, 41(1945)
- (2) 井上雄三 : 植物防疫, 7, 15-6, 25(1953)
- (3) 長沢純夫 : 防虫科学, 17, 93-9(1952)

- (4) 大岩俊彦, 井上雄三, 植田稔三, 大野稔 : 防虫科学, 17, 106-22(1952)
- (5) Schechter, M. S., F. B. LaForge, A. Zimmerli and J. M. Thomas : J. Am. Chem. Soc., 73, 3541-2(1951)

Résumé

In this paper, the writer described the result of short experiment on the knock down effect of α -dl-trans-allethrin powders elapsed various times to adults of the common housefly, *Musca domestica vicina* Macq. The decreases of effectiveness of α -dl-trans-allethrin powders not extending over a year are seemed to be very little. Almost same results are also recognized in the polarographic analyses. It is considered from the results mentioned above that α -dl-trans-allethrin powder will serve as a standard substance for evaluation of effectiveness of pyrethrin type compound powders.

Studies on Chemical Constitution and Insecticidal Activity. VII. Syntheses of 1, 2-Diphenylcyclopropane and 1, 2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane. Masayuki HAMADA and Tsutomu SUZUKI (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received April 30, 1954 *Botyu-Kagaku* 19, 76, 1954 (with English résumé 79)

13. 化学構造と殺虫力に関する研究。第7報。1, 2-diphenylcyclopropane 及び 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane の合成* 浜田昌之, 鈴木 務 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 29. 4. 30 受理

1, 2-diphenylcyclopropane 類には *cis* 及び *trans* の兩型が考へられるが、兩者を別々に合成する事が不可能なので幾何異性関係の不明な 1, 2-diphenylcyclopropane 及び 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane を夫々一種類宛合成した。そしてこの幾何異性の関係については双極子能率から推定する事とした。

著者等はさきに第6報¹⁾に於て 1, 1-diphenylcyclopropane とその誘導体数種の合成方法について発表した²⁾が、diphenylcyclopropane 類の合成と殺虫効力の研究には 1, 1-diphenylcyclopropane 類のみでは不十分であるから本報では 1, 2-diphenylcyclopropane 類の合成法について述べる。

1, 2-diphenylcyclopropane は既に Lespieau 等³⁾によつて一應合成されており、又その *p*, *p'*-位塩基置換体である 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane については既に Lauser 等⁴⁾によつて合成された上その殺虫効力が試験されたが、その結果このものはオオクロバエ (*Calliphora vomitoria*) に対して

は効力はないがコイガ (*Tineola biselliella*) の羊毛蝨害防除に卓越した効力を有する事が示されている。然し化合物自体の合成方法並びに融点等の物理化学的性質については全く記載がない。而もこの 1, 2-bis-(*p*-chlorophenyl)-cyclopropane はその骨核物質の 1, 2-diphenylcyclopropane と共に夫々 *cis* 型, *trans* 型が考へられる筈であるがこの点についても何ら言及していない。その為何れの型が殺虫力を有するのかが判然としない。従つて著者等はこれ等の化合物を合成した上その *cis* 型, *trans* 型の幾何異性について明らかにし更にその殺虫効力を試験する事に依つて Lauser 等⁴⁾によつて示された化学構造と殺虫効力に関する仮説を再検討する事とした。

以上の目的の爲には *cis* 型, *trans* 型化合物を幾

* 京都大学化学研究所業績発表講演会 (昭和27年6月7日) にて発表