

the absorption maximum at 312 m μ and 287 m μ respectively (Fig. 3). The alkaline and acidic solution which were obtained from the ethereal solution of technical BHC (3g/100ml) by the same procedure gave the UV spectra resembling to those of pure 2,4,6-TCP (Fig. 3). In this case, it was found that the flat absorption which seemed to be due to some contaminants superposed upon that of pure 2,4,6-TCP. When ΔD_{λ} , the difference between the optical density of 2,4,6-TCP in alkaline and in acidic solution, was plotted, however, the ΔD_{λ} -curve of 2,4,6-TCP extracted from technical BHC coincided with that of pure 2,4,6-TCP (Fig. 4). It was found that Beer's law was applicable at the maximum (312 m μ) and the minimum (285 m μ) of the ΔD_{λ} curve, and if $h(= \Delta D_{285 \text{ m}\mu} + \Delta D_{312 \text{ m}\mu})$ was taken as a measure of the quantitative analysis, errors arising from any flat absorption observed in the longer wave length might be eliminated. (Figs. 4, 5 and 6). The concentration of the standard

solution for preparing the calibration curve was adjusted to be 22.3 mg/L when 1 cm cell was used. In this concentration the experimental error may be estimated to be minimum. The gradient of the calibration curve (C/h) was 33.8 (C : mg/L). It was proved that the ϵ -value was influenced by neither alkalinity nor acidity of the medium at the key band (Table 1), and also that 2,4,6-TCP could be extracted quantitatively from the ethereal solution with 0.1N NaOH (Tables 2, 3, and 4). In this method, the experimental error remained within $\pm 2\%$ (Table 6). Various samples of technical BHC were analysed (Table 5). It is interesting that 2,4,6-TCP is very rich in the sample A compared to those of the samples B-G. The sample A was such a special one prepared by bubbling chlorine gas into benzene under the irradiation of sunlight to the extent that solid BHC deposited out, while the other samples (B-G) were prepared by illuminating the benzene saturated with chlorine gas.

On the Insecticidal Effect of Brominated Camphor. Studies on the Insecticidal Effect of Camphor Derivatives. IV. Kaoru OHTA (Laboratory of Food, Kyoto Women's University, Kyoto) and Yasunosuke IKEDA (Takamine Research Laboratory, Sankyo Co. Ltd., Yasu, Shiga Pref.). Received Jan. 25, 1957. *Botyu-Kagaku*, 22, 219-223, 1957, (with English résumé, 223).

38. 樟脳臭素化合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4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, 1, 25 受理

謹んで春川忠吉博士の古稀を祝賀し奉る。

樟脳臭素化合物を合成し、その殺虫効力を試験した結果、極めて弱いことを知った。かように樟脳臭素化合物の殺虫効力が弱い原因は昆虫皮膚蠟物質に対する透過性の小さいことにも関係すると想像されるので、蠟物質との相互溶解性を測定し、蠟物質の融点降下率の低いことより溶解性は小さく透過性も小なることを認めた。

著者⁹⁻¹⁰⁾は先に樟脳の殺虫効力を増強するために樟脳臭素化合物を合成して、その殺虫効力を検討した結果、優秀な接触毒性を示すことを知った。樟脳臭素化合物と同様臭素化合物も又強力な殺虫効力を示すものと予想されるが、樟脳臭素化合物の殺虫効力については、Brown⁹⁾により毒性の弱いことが述べられている。この点詳細を明らかにするため α -monobromocamphor (以下 α -Br.C. と略記) および α, α' -dibromocamphor (以下 α, α' -Br₂.C. と略記) を合成し、これらの殺虫効力を種々試験した。試験結果を総合すると、樟脳臭素化合物の殺虫効力はいずれも樟脳自体よりははやや増大するが、既報の通り極めて低いものであ

った。

樟脳臭素化合物が DDT に劣らない強い接触毒性を有するのに反して、樟脳臭素化合物の毒性が極めて低い理由を考察して見ると、両化合物自体の有する本来の毒性の差異によることは勿論であろうが、多くの研究報告があるように他の種々の物理化学的性質、特に薬剤の昆虫皮膚蠟物質に対する浸透性の差異によるのではないかと想像される。この点を明らかにしようとして昆虫皮膚蠟物質に対する透過性を、臭素化合物の蠟物質に対する溶解性の測定により検討した。従来昆虫皮膚蠟物質に対する溶解性を論ずるには、古くよりオリーブ油に対する溶解度を測定¹⁾していたが、昆

虫皮膚蠟物質とオリーブ油とでは、その化学的成分において大なる相違があり、オリーブ油法によることは不適当と思われる。勿論、理想としては蠟物質には供試昆虫の皮膚蠟物質を分離して、これに対する薬剤の溶解性を論ずるのが最適であるが、供試昆虫皮膚蠟物質を多量にすることは実際上困難であるため、著者らは蠟物質としてオリーブ油より昆虫蠟物質に近い組成を有し、且入手し易い点から市販のイボタ蠟をえらび、これに対する樟脳塩素および臭素化合物の溶解性を、両者の各種割合混合物の溶融点測定により、さらにこれより融点降下度および融点降下率を算出して比較した結果、はつきりした差異を認めた。したがって樟脳塩素および臭素化合物の殺虫効力の異なる差異は、両化合物の昆虫皮膚蠟物質に対する溶解性、すなわち透過性にも大いに原因していると推論した。本実験結果のみにより昆虫皮膚蠟物質に対する透過性を論ずることは早計であるがこの点に関しては更に詳細に検討中である。

実 験 の 部

α -Br. C. の合成： α -Br. C. を始めて純粹に合成単離したのは Keller⁴⁾ である。その他 Perkin⁵⁾, Kipping⁵⁾ の合成があり、著者らもこの方法に準じて合成を行つた。すなわち、樟脳 1 モルに対して臭素 1 モルを湯浴上で加熱しながら滴下し、約 5 時間反応せしめた後、反応物を温かい稀チオ硫酸ソーダ溶液で洗滌して過剰の臭素を除き、更に温水にてなお残存する臭化水素を洗滌除去した。冷却後固化した淡黄色粗 α -Br. C. を濾別し、デシケーター中で乾燥後アルコールにて 3 回再結して融点 76° (文献 76°) の柱状白色結晶を得た。野村・村井法⁷⁾ により臭素定量の結果その百分率は次の通りである。

測定値 34.66% 計算値 34.58%

α, α' -Br₂. C. の合成： α, α' -Br₂. C. も古く Lowry⁶⁾ の合成があり、著者らもこの方法により合成を行つた。すなわち、上記合成により得た α -Br. C. 1 モルに更に臭素 1 モルを湯浴上で加熱しながら滴下し、約 5 時間反応せしめた後、 α -Br. C. と同様の後処理を行い、得た粗 α, α' -Br₂. C. をアルコールにて 4 回再結し、融点 60° (文献 60°) の柱状白色結晶を得た。野村・村井法⁷⁾ により臭素を定量した結果その百分率は次の通りである。

測定値 51.32% 計算値 51.57%

アズキゾウムシ成虫に対する殺虫試験：本試験は主として接触毒としての効力を検討するために行つたものである。試験に用いた試料乳剤原液の組成は第 1 表の通りであり、試験は通常の浸漬法により行つた。すなわち、薬剤のおおのを所定の濃度に稀釈し、その

稀釈液 15cc 中に研究室にて累代飼育を行つたアズキゾウムシ *Callosobruchus chinensis* L. の、羽化後 24 時間を経過したもの 50 個体前後を、液温 22° 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、これより死虫率を算出した。試験は 8 回繰返した。その結果を表示すると第 2 表の通りである。

Table 1. Formulation of original emulsion.

Toxicant	10%
Toximul-500	9%
Carbon tetrachloride (bp ca. 77°)	10%
Solvent naphtha (bp 130~143°)	71%

Table 2. Comparative effectiveness showing with per cent mortality in 2 days of brominated camphor against the adults of the azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L., in laboratory tests. Average of eight replications. The test material was applied by the usual dipping method for 10 sec. at 22°. The treated insects were kept for 2 days at summer temperature 28°.

Material (Emulsion)	Concentration of toxicant (%)				No. of insects used
	0.1	0.05	0.0250	0.0125	
Lindane 10%	97.9	92.1	84.4	74.7	390
α -Br. C. 10%	2.1	1.0	0.0	0.0	381
α, α' -Br ₂ . C. 10%	2.0	1.0	0.0	0.0	391
Camphor 10%	0.0	0.0	0.0	0.0	291
Control	0.0	0.0	0.0	0.0	145

以上の試験結果を考察すると、樟脳臭素化合物の接触毒としての殺虫効力は、塩素化合物の優れているのに反して極めて弱く、また臭素含有量にも無関係である。しかし樟脳自体よりはわずかに効力が增大している。

ミカンノアカダニ成虫に対する殺虫試験：本試験に用いた乳剤原液の組成は第 1 表と同一のものであり、試験方法は通常の浸漬法を用いた。すなわち、所定の濃度に稀釈した乳剤液の中へ (液温 25°), カラタチに発生したアカダニ *Metatetranychus citri* Mc Gregor の成虫を葉と共に 10 秒間浸漬した後取出して、これに附着した過剰の薬液をふり落し、葉は給水および落下したアカダニの脱出するのを防ぐ目的で、水を満たしたシャーレの中央にゴム板を用いて立て、室温 27° に 24 時間放置し調査した死虫数より死虫率を算出した。試験は各区につき各々 2 回行いその平均値を求めた。なお、対照区に若干の死虫率があらわれたので Abbott の式により補正した。試験結果を表示すれば第 3 表の通りである。

Table 3. Acaricidal effectiveness showing with per cent mortality in 1 day of brominated camphors against the adults of the citrus red mite, *Metatetranychus citri* McGregor, on the trifoliolate orange in laboratory tests. Average of two replications. The test materials were applied by the usual dipping method for 10 sec. at 25°. The treated mites were held at summer temperature 27°. Parenthesized figure shows number of mite tested.

Material (Emulsion)	Concentration of toxicant (%)				
	0.1	0.05	0.025	0.005	0.0025
α -Br. C. 10%	44.6(40)	21.4(56)	14.4(37)	—	—
α, α' -Br. C. 10%	46.6(43)	24.0(61)	15.1(33)	—	—
Camphor 10%	12.0(50)	6.6(60)	4.0(50)	—	—
Ovotran 25%	—	96.0(50)	—	—	—
DNA 15%	—	—	—	94.6(37)	83.5(33)
Control	5.5(131)	—	—	—	—

以上の試験結果を考察すると、樟脳臭素化合物のミカンノアカダニ成虫に対する殺ダニ効果はかなりよい結果を示し、且つ樟脳自体より勝れている。また臭素含有量に比例してわずかに増大している。しかし市販の代表的殺ダニ剤 Ovotran および DNA に較べると極めて効力は劣るものである。

ミカンノアカダニ卵に対する殺卵試験： DDT が殺卵作用を有することがすでに報告されている³⁾ので、樟脳臭素化合物も殺卵効果を有するものと予想して本試験を行った。試験に用いた乳剤原液の組成は第1表の通りであり、これを表のごとく所定の濃度に稀釈し、通常の浸漬法によりミカンノアカダニ卵を25°の稀釈

液に10秒間浸漬した。処理卵は室温25°に8日間放置し、孵化卵を調査してこれより殺卵率を算出した。対照区に若干の死卵があらわれたので Abbott の式により補正した。試験の結果は第4表の通りである。

本試験結果を考察すると、樟脳臭素化合物の殺卵作用は極めて弱い、樟脳自体よりはやや効果がある。又殺卵作用は臭素含有量の低い方が効果が大きく、しかし市販の代表的殺ダニ卵剤の DNA、Ovotran に比べると極めて効力は弱いものである。

イボタ蛾に対する溶解性の測定： 実験に用いたイボタ蛾の一般性状は第5表の如きものである。

Table 4. Ovicidal effectiveness of brominated camphors against the eggs of the citrus red mite, *Metatetranychus citri* McGregor, on the trifoliolate orange in laboratory tests. The test materials were applied by the usual dipping method for 10 sec. at 25°. Treated eggs were held for 8 days at summer temperature 25°. The percentages were corrected by Abbott's formula.

Material (Emulsion)	Concentration of toxicant (%)	Initial counts egg (No)	Egg hatched (No)	Kill (%)	95% Confidence interval
α -Br. C. 10%	0.1	50	44	8.3	2.1-19.2
	0.05	50	45	6.3	1.1-17.2
	0.025	50	47	2.1	0.0-11.1
α, α' -Br ₂ C. 10%	0.1	50	47	2.1	0.0-11.1
	0.05	50	47	2.1	0.0-11.1
	0.025	50	49	0.0	0.0
Camphor 10%	0.1	50	47	2.1	0.0-11.1
	0.05	50	48	0.0	0.0
	0.025	50	49	0.0	0.0
DNA 15%	0.005	50	6	87.5	75.1-94.7
Ovotran 25%	0.05	25	8	63.1	44.2-82.4
Control	—	50	48	0.0	0.0

Table 5. General properties of Chinese wax.

Melting point	80~84°C
Acid value	5.17
Saponification value	92.30
Iodin value (Wijs)	7.22

測定方法はイボタ蠟と α -Br.C.あるいは α' -Cl.C.とを表のごとく各種割合に混合し、通常の融点測定法に準じて軟化点および溶融点を測定し、溶融曲線求めた。測定結果を表示及び図示すれば第6表および第1図の通りである。

これらの結果より、イボタ蠟に樟脳臭素および塩素化合物を混合することによる蠟の溶融点および軟化点の降下度を百分率に算出し表示および図示すれば第6表および第2図の通りである。

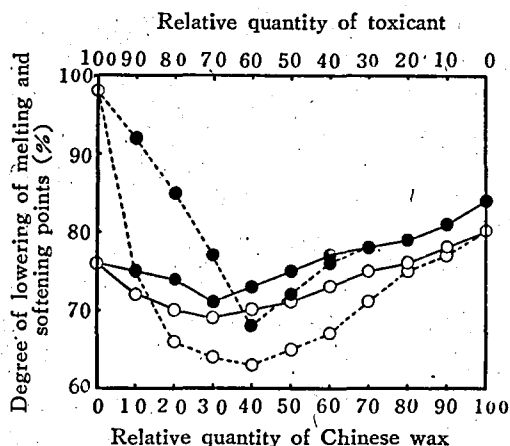


Fig. 1. Relations of proportion of toxicant-Chinese wax mixture to their melting and softening points. —●— mp (α -Br.C.-wax), —○— soft. pt. (α -Br.C.-wax), —●— mp (α' -Cl.C.-wax), —○— soft. pt. (α' -Cl.C.-wax).

Table 7. Degree of lowering of melting and softening points with the toxicant-Chinese wax mixture.

α -Br.C.-Chinese wax mixture												
Percentage Composition	Wax	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	Toxicant	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Difference of soft. pt. (°C)		4	8	10	11	10	9	7	5	4	2	0
Degree of lowering of soft. pt. (%)		5.0	10.0	12.5	13.8	12.5	11.3	8.8	6.3	5.0	2.5	0.0
Difference of melting point (°C)		8	9	10	12	11	9	7	6	5	3	0
Degree of lowering of melting pt. (%)		9.5	10.7	11.9	14.3	13.1	10.7	8.3	7.1	5.9	3.6	0.0
α' -Cl.C.-Chinese wax mixture												
Difference of soft. pt. (°C)		-18	5	14	16	17	15	13	9	5	3	0
Degree of lowering of soft. pt. (%)		-22.5	6.3	17.5	20.0	21.3	18.8	16.5	11.3	6.3	3.8	0.0
Difference of melting point (°C)		-14	-8	-1	7	16	12	8	6	5	3	0
Degree of lowering of melting pt. (%)		-16.7	-9.5	-1.2	8.3	19.1	14.3	9.5	7.1	5.9	3.6	0.0

Table 6. Melting and softening points of toxicant-Chinese wax mixture.

Chinese wax %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
α -Br.C. %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
mp °C	76	75	74	72	73	75	77	78	79	81	84
Soft. pt. °C	76	72	70	69	70	71	73	75	76	78	80
α' -Cl.C. %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
mp °C	98	92	85	77	68	72	76	78	79	81	84
Soft. pt. °C	98	75	66	64	63	65	67	71	75	77	80

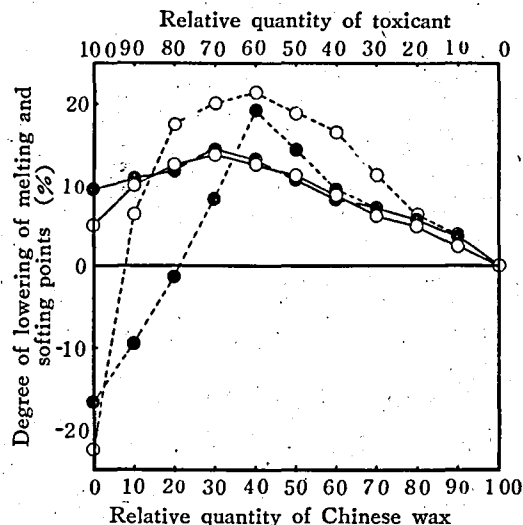


Fig. 2. Relations of proportion of toxicant-Chinese wax mixture to their melting and softening points. —●— mp (α -Br.C.-wax), —○— soft. pt. (α -Br.C.-wax), —●— mp (α' -Cl.C.-wax), —○— soft. pt. (α' -Cl.C.-wax).

以上の結果を考察すると、 α' -Cl. C. は α -Br. C. よりも融点が高いにもかかわらず明らかにイボタ蠅の溶解点を降下せしめる率は大きく、相互溶解性に富むものと思われる。したがって昆虫皮膚蠟物質に対しても透過性は大きく、殺虫効力も強いと推論せられる。

要 約

1. 樟脳臭素化合物 α -Br. C. および α' -Br₂. C. を合成しその殺虫効力を試験した。

2. アヅキゾウムシ成虫に対する浸漬法による接触の毒性効果は極めて弱いものであり、臭素含有量による差異は見られなかった。しかし樟脳自体よりはやや効果があつた。

3. ミカンノアカダニ成虫に対する浸漬法による殺ダニ試験結果はかなりの効果があり、臭素含有量に比例して増加するが DNA, Ovotran にはおよばない。

4. ミカンノアカダニ卵に対する浸漬法による殺卵試験結果は極めて弱く、臭素含有量の少い方がやや強く、樟脳自体よりもやや効果があつた。

5. イボタ蠅に対する α -Br. C. の混合による溶解点降下率は α' -Cl. C. の場合よりもかなり小さく、したがって α -Br. C. はイボタ蠅に対して溶解性は低く、殺虫効力の弱い原因も昆虫皮膚蠟物質に対する透過性の小なることにもよると推論した。

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、ならびに実験に御厚意と御便宜を与えられた三共株式会社野洲川工場長和田富清氏、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) Adrien A. : Selective Toxicity with Special Reference to Chemotherapy. 27 (石田・井坂・秋野 共訳).
- 2) Brown A. W. A. : Insect Control by Chemicals, 154.
- 3) 石井象二郎・川上雄一郎 : 農薬 2 (5.6), 41 (1948).
- 4) Keller : Ch. Ztg. 4, 156 (1880).
- 5) Kipping, F. S. : J. Chem. Soc. 63, 576 (1893).
- 6) Lowry, T. M. : J. Chem. Soc. 73, 587 (1898).

- 7) 野村博・村井淳吉 : 日化 44, 1027 (1923).
- 8) Perkin, W. H. : J. Chem. Soc. 18, 92 (1865).
- 9) 太田馨・池田安之助 : 樟脳技協講 15, 42 (1950).
- 10) 太田馨 : 植物防疫 9, 332 (1955).
- 11) 太田馨 : 植物防疫 10, 378 (1956).

Résumé

The insecticidal effect of synthesized bromocamphor, α -bromocamphor and α' -dibromocamphor, was tested. The contact poisoning effect against the adults of the azuki-bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L., in laboratory tests by the usual dipping method showed very low toxicity. The acaricidal and ovicidal effect against the adults and eggs of the citrus red mite, *Metatetranychus citri* McGregor, on the trifoliate orange in laboratory tests by the usual dipping method was also very low, but the acaricidal effect was slightly higher.

The reason, that the bromocamphor had very low toxicity while the chlorocamphor showed high toxicity, will be due to the original toxicity. Besides, we supposed that it depended on the difference of the penetrability for the insect waxy layer. Therefore, we tested the mutual solubility between Chinese wax and toxicant. The mutual solubility was measured by melting point of Chinese wax and toxicant mixture, and from the result, the lowering of melting point and its percentage was calculated.

It was found that the percentage with the α' -chlorocamphor-wax mixture was higher than that with the α -bromocamphor-wax mixture and the value were proportional to the insecticidal effect. So, the reason that the insecticidal effect of α -bromocamphor was lower than the α' -chlorocamphor, was low solubility for the insect wax. That is to say, α -bromocamphor has lower penetrability for the insect waxy layer than α' -chlorocamphor.

Notes on Some Dipterous Pests of Economic Plants in Japan. Kenji KOIZUMI (Entomological Laboratory, Faculty of Agriculture, Okayama University, Okayama). Received Jan. 26, 1957. *Botyu-Kagaku*, 22, 223-226, 1957, (with English résumé, 226).

39. 数種の双翅目農園害虫について 小泉憲治 (岡山大学 農学部 害虫学研究室) 32. 1. 26 受理