

Table 1. Time (min.)-knock down (%) of larvae of the common house mosquito by synergized dimethrin emulsion with synthetic synergists.

Code sign		A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁	F ₁
Active ingredient	Dimethrin (ppm)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Synergist (ppm)	—	Pip. But. 0.40	Sulf. 0.40	n-Pro. 0.40	Safro. 0.40	MGK 0.40
Time	1	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	0	0	0
	6	0	0	0	0	0	0
	8	0	0	0	0	0	0
	12	0	0	0	0	1	0
	16	1	0	14	1	1	1
	24	8	5	23	2	1	7
	32	29	21	31	10	5	32
	48	54	46	63	38	42	63
	64	71	72	82	55	68	86
	96	—	—	—	72	—	—

(One hundred individuals were used in each emulsion.)

共力効果を示すけれども、その共力度はそれらが pyrethrins や allethrin に対する場合ほど大なる値を示さず、またこの昆虫に対する barthrin の knock down 効力への各種共力剤の共力効果とその致死に対するそれとの間には平行関係が認められないことを観察したが、barthrin に極めて相似の構造を有する dimethrin においても、はたして同様の関係が成立するかどうかを確かめるため、前記実験法に従い dimethrin のアカイエカの幼虫に対する knock down 効力への piperonyl butoxide, sulfoxide, n-propyl isome, safroxan, MGK-F5026 および hinokinin の共力効果を検定し、第1および第2表に示すような結果を得た。なお第1表の実験では水温 23.5°, 第2表のそれは 20.0° であった。

第1および第2表の実験結果についてさらに精密の比較を行なうため Bliss の時間-反応率曲線1次変換操作を施してその回帰方程式を求め、その方程式からさらに大沢ら¹⁴⁾の方法によつて各乳剤の絶対および相対有効度を算出すると第3表のようになる。

今 KT-50 を乳剤の有効度として考察すれば、供試共力剤中 sulfoxide および MGK-F5026 のみ dimethrin に共力効果を示すが piperonyl butoxide, safroxan, n-propyl isome および hinokinin は全く共力効果を示さない。しかし sulfoxide および MGK-F5026 においてもその共力度 (1.11 および 1.10) は

Table 2. Time (min.)-knock down (%) of larvae of the common house mosquito by synergized dimethrin emulsion with hinokinin and piperonyl butoxide.

Code sign		A ₂	B ₂	C ₂
Active ingredient	Dimethrin (ppm)	0.1	0.1	0.1
	Synergist (ppm)	—	Pip. But. 0.8	Hino. 0.8
Time	1	0	0	0
	2	0	0	0
	3	0	0	0
	4	0	0	0
	6	0	0	0
	8	0	0	0
	12	0	0	13
	16	22	9	13
	24	46	36	41
	32	68	65	72
	48	83	87	93
	64	94	92	99

(One hundred individuals were used in each emulsion.)

Table 3. Absolute and relative effectiveness of synergized dimethrin emulsions with various synergists to larvae of the common house mosquito.

Code sign	Absolute effectiveness				Relative effectiveness
	Standard deviation in susceptibility	Knock down efficiency	Index of median knock down time	Median knock down time (KT-50) (min.)	Median equivalent
A ₁	0.272	3.672	1.65408	45.090	1.00
B ₁	0.203	4.918	1.69071	49.058	0.92
C ₁	0.214	4.679	1.61062	40.796	1.11
D ₁	0.176	5.692	1.73409	54.211	0.83
E ₁	0.148	6.751	1.72743	53.386	0.85
F ₁	0.178	5.628	1.61365	41.082	1.10
A ₂	0.264	3.787	1.40390	25.345	1.00
B ₂	0.190	5.254	1.44789	28.047	0.90
C ₂	0.179	5.586	1.41032	25.758	0.98

極めて小で、両剤の barthrin に対する共力度 (1.17 および 1.56) より劣り、また barthrin に対して共力効果を示した piperonyl butoxide および hinokinin の何れもが dimethrin に対して全く共力効果を示さず、さらに *n*-propyl isome および safrozan もまた共力効果を示さないことから、一般に dimethrin のアカイエカの幼虫に対する knock down 効力へは一般の共力剤はそれらが barthrin, allethrin および pyrethrins に対するほど大なる共力効果を示さず共力剤添加による dimethrin の効力発現速度促進の可能性は少ないものと考えられる。

2. Dimethrin のアカイエカの幼虫に対する致死効力への各種共力剤の共力効果：前項の実験によつて dimethrin のアカイエカの幼虫に対する knock down

効力へ sulfoxide および MGK-F5026 が共力効果を示すのを観察したのでさらに dimethrin の同一昆虫に対する致死効力へこれら両剤ならびに knock down 効力へ共力効果を示さなかつた他の共力剤がどの程度共力効果を示すかを検するため、前記実験法に示すベトリー皿法によつて試験した。各乳剤の稀釈倍率、薬量 (ppm) と致死率 (%) との関係を示すと第4および第5表のようになる。なお実験は piperonyl butoxide, sulfoxide, safrozan; *n*-propyl isome, MGK-F5026 および hinokinin の3系列に分けて行ない、各実験における水温はそれぞれ 22°, 22° および 19° であつた。

第4および第5表の結果についてさらに精密の比較を行なうため、薬量をその対数に致死率を probit に

Table 4. Dosage (ppm)-mortality (%) of mosquito larvae for synergized dimethrin emulsions with piperonyl butoxide, sulfoxide and safrozan.

Dilution	Dosage	A ₃	B ₃	C ₃	D ₃	E ₃	F ₃	G ₃
		Dim. + Pip. But.	Dim. + Sulf.	Dim. + Safro.	Dim.	Pip. But.	Sulf.	Safro.
85333	11.716	—	—	—	—	—	0	0
102400	9.7656	—	—	—	—	0	—	—
153600	6.5104	—	—	—	—	0	—	—
409600	2.4414	—	—	99	61	—	0	0
614400	1.6276	40	75	82	26	—	—	—
819200	1.2207	20	45	45	12	—	—	—
1228800	0.81380	5	7	6	2	—	—	—
1638400	0.61035	1	1	0	0	—	—	—
2457600	0.40690	0	0	0	0	—	—	—
3276800	0.30518	0	0	0	—	—	—	—

(One hundred individuals were used in each emulsion.)

Table 5. Dosage (ppm)-mortality (%) of mosquito larvae for synergized dimethrin emulsions with *n*-propyl isome, MGK-F5026 and hinokinin.

Dilution	Dosage	A ₁ Dim. + <i>n</i> -Pro.	B ₁ Dim. + MGK	C ₁ Dim.	D ₁ <i>n</i> -Pro.	E ₁ MGK	A ₂ Dim. + Hino.	B ₂ Dim.	C ₂ Hino.
102400	9.7656	—	—	—	0	0	—	—	0
153600	6.5104	100	100	100	0	0	—	—	—
204800	4.8828	99	96	95	—	—	100	99	0
307200	3.2552	90	61	32	—	—	95	78	—
409600	2.4414	77	19	4	—	—	75	44	—
614400	1.6276	41	1	0	—	—	31	8	—
819200	1.2207	18	0	0	—	—	13	1	—
1228800	0.81380	—	—	—	—	—	0	0	—

(One hundred individuals were used in each emulsion.)

Table 6. Absolute toxicity of synergized dimethrin emulsions with various synergists to mosquito larvae.

Code sign	Standard deviation in susceptibility	Efficiency of lethal action	Index of median lethal concentration	Median lethal concentration (LC-50)(ppm)
A ₃	0.211	4.728	0.26432	1.8379
B ₃	0.141	7.106	0.11095	1.2911
C ₃	0.122	8.179	0.10089	1.2615
D ₃	0.205	4.872	0.33421	2.1588
A ₄	0.192	5.256	0.25908	1.8159
B ₄	0.115	8.709	0.48424	3.0496
C ₄	0.038	11.399	0.54929	3.5423
A ₅	0.155	6.471	0.27553	1.8859
B ₅	0.134	7.450	0.40484	2.5400

置き換え、前述のような方法で各乳剤の絶対有効度を算出すれば第6表のような数値が得られる。

第6表の LC-50 から各共力剤の dimethrin に対する共力度を算定すれば、piperonyl butoxide, sulfoxide, *n*-propyl isome, MGK-F5026 および hinokinin の共力度はそれぞれ 1.18, 1.67, 1.71, 1.95, 1.16 および 1.35 となる。以上 dimethrin に関する生物試験の結果と著者^{1,10,12,13)} の今まで行なつた pyrethrins, allethrin および barthrin に対する各種共力剤の共力効果に関する研究結果とを対比して表示すると第7表に示すようになる。

第7表に示されるように本実験における dimethrin のアカイエカの幼虫に対する致死効力への各種共力剤の共力度と barthrin のそれに対する同薬剤の共力度とはほぼ近い値である。すなわち dimethrin のこの昆虫に対する致死効力へは、これら共力剤はそれが allethrin や pyrethrins に対する場合ほど大なる共

力効果を示さないことになる。これは両者共そのアルコール成分として共通の benzyl alcohol 骨格をそなえ極めて類似の構造をもつためと考えられる。

なお著者¹⁰⁾は先に pyrethrins 乳剤のアカイエカの幼虫に対する knock down 効力への各種共力剤の共力効果と致死効力へのそれらの共力効果の間にはほぼ平行関係が成立することを報告した。しかし dimethrin 乳剤に関する本実験では knock down 効果に対して共力効果を示さなかつた piperonyl butoxide, safoxan, *n*-propyl isome および hinokinin が致死効果には共力効果を示し、また knock down に対する共力度が殆んど同じであつた MGK-F5026 および sulfoxide が致死共力度では後者の方がはるかに大であることから、dimethrin の場合でも barthrin と同様に両共力効果の間には平行関係が成立しないこととなる。

なお先に著者^{1,13)}は第7表に示されるように hino-

Table 7. Degree of synergism of natural and synthetic synergists for dimethrin, barthrin, allethrin and pyrethrins, determined by bioassay with mosquito larvae.

Synergist	Knock down effectiveness				Lethal effectiveness			
	Dim.	Bar.	All.	Pyr.	Dim.	Bar.	All.	Pyr.
Hinokinin	0.98	1.29	3.21	1.92	1.35	1.42	2.41	1.62
Hibalactone	—	1.24	3.50	1.70	—	—	1.88	1.49
Egonol	—	0.74	—	1.25	—	1.15	1.40	1.85
Pip. But.	0.91	1.19	2.43	2.92	1.18	1.30	1.89	2.33
Sulfoxide	1.11	1.17	—	1.55	1.67	—	—	—
MGK-F5026	1.10	1.56	4.46	1.66	1.16	1.02	1.35	1.20
<i>n</i> -Pro. isome	0.83	0.27	—	—	1.95	—	—	—
Safroxan	0.85	—	—	—	1.71	—	—	—

kinin および hibalactone が allethrin および barthrin のような合成 pyrethroids に対しては piperonyl butoxide にまさる knock down ならびに致死共力効果を示すことを発見したが、本実験における hinokinin の致死共力度は 1.35 で、piperonyl butoxide の 1.18 よりまさり、合成 pyrethroids の一種である dimethrin においてもこのことが成立つことがわかった。

総 括

Dimethrin に対する各種共力剤の共力効果を明らかにする目的で dimethrin に各種共力剤を 8 倍量混合した乳剤のアカイエカの幼虫に対する knock down ならびに致死効力をベトリ皿法によつて検定し、それらの dimethrin に対する共力効果を算定した。

Dimethrin のアカイエカの幼虫に対する knock down 効力へは sulfoxide および MGK-F5026 は共力効果を示すが、その共力度 (1.11 および 1.10) は小であり、他の供試共力剤 piperonyl butoxide, safroxan, *n*-propyl isome および hinokinin は共力効果を示さない。すなわち dimethrin のアカイエカの幼虫に対する knock down 効力へは、一般の共力剤はそれらが barthrin, allethrin あるいは pyrethrins に対するほど大なる共力効果を示さない。

同一昆虫に対する dimethrin の致死効力へは供試共力剤の何れも、それらが barthrin に対するとほぼ同程度の共力効果を示し、そのうち *n*-propyl isome の共力度 1.95 が最も大で、safroxan, sulfoxide, hinokinin, piperonyl butoxide, MGK-F5026 の順に小となる。

一般に各共力剤とも dimethrin に対しては barthrin の場合と同様に、それらが pyrethrins や allethrin に対する場合ほど大なる共力効果を示さないものということが出来る。

本研究に当り実験に助力せられた堀田文彦君、試料入手に御援助を賜つたキング・トレーディング株式会社にそれぞれ感謝する。なお本研究費の一部は吉川秀男教授を代表者とする昆虫の薬剤抵抗性に関する総合研究費によつた。

文 献

- 1) 松原弘道, 防虫科学, 26, 125 (1961)
- 2) Barthel, W.F., U.S.P. 2,857,303 (1958)
- 3) Barthel, W.F., Alexander, B.H. and Brown, R.T., U.S. Dept. Agr., ARS 31 (1959)
- 4) Piquett, P.G. and Gersdorff, W.A., J. Econ. Entomol., 51, 791 (1953)
- 5) Gersdorff, W.A. and Piquett, P.G., J. Econ. Entomol., 52, 521 (1959)
- 6) 松原弘道, 日本農芸化学会大会 (1962, 4) で講演
- 7) 松原弘道, 防虫科学, 15, 21 (1950)
- 8) 松原弘道, 防虫科学, 26, 44 (1961)
- 9) 松原弘道, 防虫科学, 18, 10 (1953)
- 10) 松原弘道, 岐阜大農報, 6, 124 (1956)
- 11) 大沢 済・長沢純夫, 防虫科学, 7・8・9, 1(1947)
- 12) 松原弘道, 防虫科学, 18, 17 (1953)
- 13) 松原弘道, 防虫科学, 22, 345 (1957)

Résumé

The synergistic effects of various synergists on dimethrin (2,4-dimethyl benzyl ester of *dl*-*cis*, *trans*-chrysanthemic acid) were evaluated by the knock down and lethal effectiveness of synergized dimethrin emulsion against larvae of the common house mosquito, *Culex pipiens* var. *pallens* by means of petri-dish method. Dimethrin-synergist ratio in synergized dimethrin emulsion was on the whole 1 : 8, and the degree of

synergism (of synergist) was calculated from median knock down time or median lethal concentration by probit method.

Piperonyl butoxide, safrozan, *n*-propyl isomer and hinokinin were not synergistic on knock down effectiveness of dimethrin against mosquito larvae, but sulfoxide and MGK-F5026 were synergistic, and the degrees of synergism were 1.11 and 1.10 respectively. The synergistic effect of various synergists on knock down effectiveness of dimethrin against the insect was lower than

that of barthrin, allethrin or pyrethrins.

All synergists tested were synergistic on lethal effectiveness of dimethrin against the insect, and the degrees of synergism of piperonyl butoxide, sulfoxide, safrozan, *n*-propyl isomer, MGK-F5026 and hinokinin were 1.18, 1.67, 1.71, 1.95, 1.16 and 1.35 respectively.

In general, the combination of dimethrin with various synergists shows lower order of synergism than the similar combination of pyrethrins or allethrin as well as in the case of barthrin.

The Chemical Structure of Grayanotoxins. Junkichi IWASA (Department of Agricultural Chemistry, Okayama University), Zenzaburo KUMAZAWA and Minoru NAKAJIMA (Department of Agricultural Chemistry, Kyoto University) Received April 26, 1962. *Botyu-Kagaku* 27, 22, 1962. (with English résumé, 37)

5. Grayanotoxin 類の化学構造 岩佐順吉(岡山大学 農芸化学科) 熊沢善三郎, 中島 稔(京都大学 農芸化学科) 37. 4. 26. 受理

ハナヒリノキの殺虫成分は Grayanotoxin-I, -II および -III である。これら3物質の基本骨格は共通で Grayanotoxin-I $C_{22}H_{36}O_7$ を脱アセチルすると Grayanotoxin-III $C_{20}H_{34}O_6$ になり、このものを1分子脱水すると Grayanotoxin-II $C_{20}H_{32}O_6$ になる。殺虫力は Grayanotoxin-III が最も強く次は Grayanotoxin-I で Grayanotoxin-II は最も弱い。また Grayanotoxin-I と -III は晩春から夏期の葉にはあるが晩秋の葉には含有されず Grayanotoxin-II だけしか含まれて居ない。

材料の関係で先づ Grayanotoxin-II の化学構造の研究を行って Figure 1 の (I) に示す様な4環性の5個のアルコールであることを明にした。次いで Grayanotoxin-III と -I の構造はそれぞれ Figure 4 に示す様な何れも今日までに植物界には珍しい化学構造の物質であることが明らかとなった。

ハナヒリノキ *Leucothoe Grayana* Max. (シャクナゲ科イワナンテン属) は主に東北地方に野生する有毒植物であり古くから「ゆりみみず」「うじ」の防除等に使用されていた。含有される有毒物質としては Grayanotoxin-I $C_{22}H_{36}O_7$ および -II $C_{20}H_{32}O_6$ があり、更に Grayanotoxin-I が脱アセチル化した Grayanotoxin-III $C_{20}H_{34}O_6$ が存在している可能性^{1)*}がある。Grayanotoxin-II は Grayanotoxin-III を脱水すると得られる²⁾ので、これら三成分は何れも同一の炭素骨格を有している。Grayanotoxin-I はシャクナ

ゲ科(*Ericaceae*)植物に広く含有されている有毒物質 andromedotoxin と同一物^{3)**}であり、シャクナゲ属(*Rhododendron*)、ヒメシャクナゲ属(*Andromeda*)、*Kalmia* 属等の各種植物に存在し、また Grayanotoxin-III はアセビ *Pieris japonica* 中に Pieristoxin 類と一緒に含まれている⁴⁾。Grayanotoxin-II は現在迄のところハナヒリノキだけに知られた物質で夏季に採取した茎葉に多く含まれている⁵⁾。著者等は先年⁶⁻⁷⁾その官能基および酸化分解物について報告したがその後の研究により、その化学構造(I)⁸⁾を明らかにする事が出来た。

Grayanotoxin-II (以下 G-II と略記する) は1個の末端メチレン型二重結合を有し⁹⁾オゾン酸化すると formaldehyde と ketone (IIa) $C_{18}H_{30}O_6$ を得る。エタノールを溶媒として Pd-BaSO₄ 又は中性酸化白金¹⁰⁾を用いて水添すると α -dihydro-G-II (IIIa- α) $C_{20}H_{34}O_6$ m. p. 260-1¹¹⁾のみを、アルカリ性酸化白金を用いると α -dihydro-G-II と β -dihydro-G-II (IIIa- β) $C_{20}H_{34}O_6$ m. p. 217⁹⁾を得る。この二種類の dihydro-G-II は何れも紫外部 210m μ 付近に強い端吸収を示さず¹²⁾

* 宮島氏等は1930年文献記載の方法で葉から直接 m. p. 212-230°(再結溶媒として酢酸エチル使用)を得ている。この結晶のアセチル率は5.34; 5.32で結晶溶媒を含んでいる旨報告しているが約30年近く経った今日この結晶の赤外線吸収スペクトルは少量 Grayanotoxin-I が混在しているが大部分 Grayanotoxin-III である事を示す。

** Andromedotoxin は acetyl Andromedol (Tallent⁴⁾が命名)と呼ばれた事もあるが現在では Grayanotoxin-I と統一して呼ぶ事になっている。