

perature of 30° C. The total number of test weevils used about 25,800. The following insecticides, which are having the following percentages of active ingredients, were tested: 0.5% Pyrethrins, 2.0% Rotenone, 40.9% Nicotine, 0.5% Allethrin, 10% γ -BHC, 10% pp'DDT, 10% op'DDT, 21.8% Aldrin, 20.4% Dieldrin, 50% Toxaphene, 37.9% TEPP, 10% Chlordane, 10% Parathion, 67% Benzen, 67% Camphor Oil and Sulphonated Oil alone. Each of these drugs is emulsified or is made in water soluble form. The immersion method was used in the present investigation. The immersion time was 5 minutes under constant temperature of 20° C. The percentages of mortality were examined at 24 or 48 hours intervals after the treatment. Data of the experiment in dosage-mortality relation for each insecticide was calculated according to the method of Van der Warden (1940). The results of experiments are given in table 1 to 4.

(2) γ -BHC, Pyrethrins and Rotenone were markedly more toxic than pp'DDT and the other insecticides. Parathion and op'DDT demonstrated moderate toxicity. Benzen and Camphor Oil, which are the carrier of active ingredients, were considerably less toxic than the other contact insecticides. Toxaphene and Sulphonated Oil were not toxic against the rice weevil.

(3) Although Allethrin was less toxic than Pyrethrins at 24 hours after the treatment, the chemical was more toxic than Pyrethrins at 48 and 72 hours after the treatment. TEPP was more toxic than Nicotine during 48 hours, while the chemical was less toxic than Nico-

tine from 72 hours after the treatment. It was shown that such residual insecticides, as Chlordane, Aldrin and Dieldrin were not expected to be more toxic than γ -BHC and they were also considerably less residually toxic than γ -BHC and pp'DDT.

(4) The result of experiment on residual toxicity against the pomace fly is given in table 5. On the basis of the residual toxicity at 33 days after the treatment, the toxicities to each residual insecticide are expressed in descending order of effectiveness as follows: 1) γ -BHC 2) pp'DDT 3) Aldrin 4) Dieldrin.

(5) As reported by Beard (1949), it can be illustrated several topographic charts of each contact insecticide in figure 1 to figure 14. The relation among time, mortality and dosage was represented by the topographic chart. From the results of these topographic charts, the type of three dimensions can be classified into four categories: 1. Shell-like type 2. Hyperbolic paraboloid-like type 3. Combined with 1 and 2. 4. Irregular type.

(6) In conclusion of the results of experiment on the rice weevil, the pomace fly and the turnip aphid, *Rhopalosiphum pseudobrassicae*, We proposed that contact insecticide can be classified into four categories according to its toxicity:

The first class: γ -BHC, TEPP, Pyrethrins and Rotenone.

The second class: Allethrin, Nicotine and pp'DDT.

The third class: op'DDT, Aldrin, Dieldrin and Parathion (?).

The fourth class: Paraaxon, Chlordane and Toxaphene.

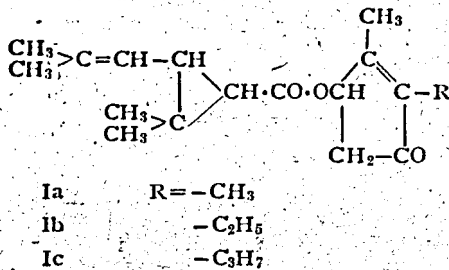
Studies on the Synthetic Pyrethrins. III. Insecticidal effect of synthetic Pyrethroids. Yuzo INOUE, Yoshio KATSUDA, Akira NISHIMURA, Kotaro KITAGAWA, Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, University of Kyoto). Received Sept. 7, 1951. *Botyu Kagaku* 16, 154 (with English résumé p.156)

26. 合成ピレトリンに関する研究 第III報 合成ピレスロイドの殺虫性 井上雄三、勝田純郎、西村昭、北川洗太郎、大野稔 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 26.9.7.受理

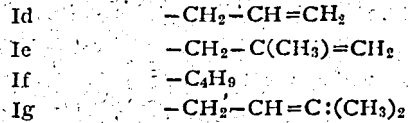
Pyrethrins 及びその homologues の化学構造と昆虫に対する毒性とに關しては未だ定説が無い。使用した試料の純度、適用の形態、生物試験法の相異、供試昆

虫の種類と状態、統計学的吟味如何等極めて多数の因子が影響するので殺虫試験の結果は必ずしも一致した傾向を示さず、中には相反する結果も報告されてゐる。

が、従来の多くの研究結果から定性的に指摘し得ることは (1) alcohol 成分としては cyclopentenolone の2位側鎖に少くとも一ヶ或はそれ以上の二重結合を有すること (2) 酸成分としては cyclopropane ring を有つ菊酸が必須であるとされてゐる。⁽¹⁾ 著者等はさきに cinerolone homologues の合成に関して研究を行ひ⁽²⁾ 2 位に各種 alkyl- 及び alkenyl 側鎖を有つ cinerolone homologues を合成したが、此等を第 I 報⁽³⁾ で得た合成第一菊酸 (dl-*cis*, dl-*trans* 混合物) とエステル化して得た各種 cinerin homologues* の殺虫性をイエバエ (*Musca domestica* L.) に就て比較した。2 位側鎖に不飽和結合の存在は毒性に必要であり側鎖の飽和によつて毒性を減ずることは認められるが、不飽和結合の存在にも拘らず毒性の極めて弱いものも少くない。従つて alcohol 成分の毒性の要件として従来の 2 位側鎖不飽和説のみでは十分に説明し得ない。毒性の最も強い allyl-cinerin に就ては共同研究者長沢が詳細な生物試験を行つてゐるが、現在迄の知見によれば低濃度 (0.1~0.15% 以下) に於ける毒性は natural pyrethrin に劣るが高濃度 (0.15% 以上) に於ては優ること又適用の形態としては噴霧及び燻煙が最も優れた結果を与へ低濃度 (5000 倍に稀釈) emulsion では効果が期待されないこと等が結論せられる。⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ cyclopentenolone 以外に alcohol 成分として芳香族、脂肪族、テルペン系 alcohol 類及び生理作用の強いとされてゐる dialkylamino alcohol 類及び monoalkyl ethylene glycol 類等約 50 種の alcohol を第一菊酸とエステル化して得た pyrethroids に就いてイエバエに対する毒性を検したが、いずれも cyclopentenolone chrysanthemumate に比し約 $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{7}$ 程度の毒性を示すに過ぎなかつた。然し多数の chrysanthemumate が毒性を示すことから、pyrethrins の毒性の一要件として菊酸が必須であることは動かし難いものと考へられる。著者等の合成した cinerin-homologues の化学構造は次の如くである。



* 此等のうち methyl-, ethyl-, propyl-cinerin は初めて合成されたもので著者等は夫々 methythrins, ethythrins, propythrins と呼ぶ。



実 験

第一菊酸塩化物 (chrysanthemoyl chloride) の合成

第 I 報に述べた合成法によつて得た第一菊酸を petroleum ether (bp 40~60°) に溶解し、(この際 *trans* 酸は著しく吸熱する) 之に酸と同量の thionyl chloride を加へ 24 時間室温に放置するか或は湯浴上に 3~5 時間緩かに加温還流せしめて、HCl が発生なくなると petroleum ether を回収し残液を減圧蒸溜する。dl-*trans* acid chloride bp 101.5~102.5°/16 mm, (Staudinger⁽⁷⁾ bp 110°/14mm), dl-*cis* acid chloride, bp 97~98°/16 mm (Staudinger bp 105~110°/14mm), dl-*cis,trans* acid chloride, bp 96~98°/15mm, 収率 90~95%。

Cinerin-homologues 及びその他の pyrethroids.

第 II 報の合成法によつて得た各種 cyclopentenolones を約 10 倍容の dry benzene に溶解し、之に縮合の助剤として dry pyridine (或は quinoline⁽⁸⁾, dimethylaniline 等の tert. amine) を加へ、計算量より少しく過剰の第一菊酸塩化物を 10 倍容の dry benzene に溶かしたものを一時に注加する (要すれば外部から冷却しつゝ) と、淡紅色に着色し直ちに pyridine hydrochloride の結晶を析出し始める。密栓して室温に 2~3 日放置した後、pyridine hydrochloride を選別した benzene 溶液を水、重曹水、稀 HCl 及び水の順によく洗滌し、乾燥後減圧下に N₂ 気流を通じつゝ低温 (浴温 50° 以下) で濃縮し、benzene を完全に除去すると微々黄色の粘稠透明な cinerin-homologues を得る。収量は殆んど定量的 (93~98%) である。此等はいずれも diastereoisomers の混合物であるから、高度の減圧下 (10⁻³ mm) に蒸溜しても、その bp の範囲は可成に広く且又この際、熱分解も起ることが認められるから精製法としては適當でなく bp は純度の指標とはし難い。結晶性 semicarbazone も生成しない。燃焼分析も液体試料である上に、極めて容易に autoxidation を受ける爲に正確な元素分析値を与へない。従つて著者等は benzene を完全に除去したものをそのまま、或は petroleum ether 又は nitromethane 等の溶剤に溶解し活性炭層を通して灰雜物を除去した後、減圧下に再び溶剤を溜去濃縮したものをベンゾール法⁽⁹⁾ により分析* し

* こゝには従来のベンゾール法によつたが、適當でない點がある。合成品の定量法に就いては別に報告する豫定である。

て純度を驗し、殺虫試験に供した。

其他の Pyrethroids は各種 alcohol 類を chrysanthemoyl chloride (dl-*cis*, *trans* 混合) と上述の合成法により、或は Schotten-Baumann 法に準じてエステル化し精製した。

殺虫試験

標準状態の下に飼育したイエバエ (*Musca domestica* L.) の羽化後4~5日を経過した健全、均一な個体20~30匹(♀♂混合)をとり60cm立方のガラス箱に入れ上面中央の小孔から15kg/cm²の圧力でpyrethroidsのkerosene (bp 180~200°) 溶液を一定量(1cc) spray gun によつて噴霧処理し、この時からイエバエが薬剤によつて麻痺を起し器底に落下仰臥する個体数を幾何級数的間隔をもつて時間的(min)に記録する。かゝる実験を反覆して得た結果は Bliss の probit 法⁽¹⁰⁾ によつて統計学的吟味を加へ中央致落下仰臥時間(median knockdown time, TK-50)

を求め標準薬剤との相対的数値を求めることによつて落下仰臥に関する有効度を算出した。

実験結果

Cinerin homologues (Ia~Ig) は 200mg/10³cc の濃度では落下が急速で正確な比較が困難であつたので 50mg/100cc の濃度に於て上述の試験法によつて kerosene 溶液 1cc を噴霧処理して得た結果は次の如くである。標準としては allyl-cinerin を用ひた。隨時同一純度のものが容易に合成し得るからである。比較のため用ひた natural pyrethrins 混合物は市販除虫菊エキス(15%)から nitromethane 抽出し、活性炭層を通して精製を繰返した純品(pyrethrins I, 35.01%; II, 63.30%)である。

其他の Pyrethroids は 0.2% kerosene 溶液として上述と同様の試験法により実験を行ひ 12min 後の落下仰臥率50%以上のものを撰擇し(51%以下のものは除く)、実験を反覆して得た結果は Table III

Time knock down table of the common house fly in kerosene(50mg/100cc) space spray by the pyrethroids and its absolute effectiveness.

Table I-A

Pyrethroids		Id	Ib	If	Ic
R=		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$
Time(min)	1	15.39%	7.50	5.10	7.41
	2	41.54	17.50	15.29	15.74
	3	56.41	26.88	23.57	37.96
	4	85.13	52.50	34.40	54.63
	6	95.90	70.63	43.95	77.78
	8	100.0	93.75	56.69	86.11
	12		97.50	77.07	96.30
median knock down time (min)		2.14	3.55	5.49	3.63
mortality in 1 day		73.8%	62.6%	59.1%	48.2%

Table I-B

Pyrethroids		Id	Id* (natur. acid)	natur. Pyrethrins	Ib
R=		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		$-\text{C}_2\text{H}_5$
Time (min)	1	16.21%	30.77%	21.88%	10.16
	2	57.72	73.08	46.09	27.27
	3	81.30	90.00	65.63	47.73
	4	92.63	99.23	75.78	67.42
	6	100.0	100.0	85.16	85.61
	8			89.06	91.67
	12			97.66	93.49
median knock down time (min)		1.77	1.27	2.09	2.95
mortality in 1 day		79.6%	83.8%	82.7%	87.8%

* ester of natural d-*trans*-chrysanthemum-monocarboxylic acid.

の如くである。標準には allyl-cinerin をとり、有 効度は TK-50 equivalent で示す。

Table I-C

Pyrethroids		Id	Ic	Ia	Ig
R=		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Time (min)	1	17.39%	3.43%	2.17%	5.00%
	2	45.65	6.98	13.04	10.01
	3	67.39	26.74	19.57	15.00
	4	90.22	34.88	30.44	30.11
	6	100.0	56.93	71.74	52.50
	8		81.40	94.78	75.00
	12		100.0	95.65	92.50
median knock down time (min), T		2.08	4.78	4.78	5.37
mortality in 1 day		78.6%	67.3%	76.2%	10.0%

Table II

Median knock down time equivalent $\bar{T}/T$ to common house fly of Pyrethroids related to allyl-rethrin (Id) in kerosene (50mg/100cc) space spray.

Id	Ia	Ib	Ic	Ie	If	Ig	Id(natur. acid)	Natural Pyrethrins
1	0.44	0.60	0.44	0.50	0.39	2.25	1.27	0.85

Table III に掲げなかつたが合成した化合物で落下仰臥虫数率50%以下であつたものは、 $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{R} = \text{C}_1\sim\text{C}_5$ の alkyl 及 alkenyl), $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ の aliphatic alcohols, naphthols, thymols, nitorphenols 等の第一菊酸エステルである。

猶 natural pyrethrins, allyl-cinerin, ethyl-cinerin のアカイエカの蛹に対する殺虫力比較、線香燻煙とした場合のアカイエカ成虫に対する落下率等に就いて行つた生物試験の詳細は別に長沢が報告するのでこゝには省略する。

本研究は武居教授御指導の下に行つたもので深甚の謝意を表する。生物試験に

就ては長沢純夫氏に負ふ所が大である。又、篠原照巳、植田穰三両君の御助力を得た。併せて感謝の意を表する。研究費の一部は農林省農事改良局委託研究費及び文部省科学研究費並びに大日本除虫菊株式会社、株式会社木村製薬所、株式会社大下回春堂に仰いだ。

Résumé

Relation of chemical structure to toxicity of pyrethrins and its homologues has not been established. Furity of the specimen used, mo-

Table III.

Median knock down time equivalent to house fly of pyrethroids related to allyl-rethrin in kerosene (200mg/100 cc) space spray and mortality in 1 day.

Chrysanthemumates of.	TK-50 equivalent.	mortality (%)
piperonyl alcohol	0.38	16.1
vanillin	0.15	23.6
anisic alcohol	0.18	30.8
guajacol	0.13	20.0
eugenol	0.17	24.6
benzyl alcohol	0.16	33.2
phenyl ethyl alcohol	0.13	23.2
menthol	0.14	12.0
borneol	0.18	40.9
cyclohexanol	0.17	31.9
methylcyclohexanol	0.14	9.3
diethylamino ethanol	0.14	31.0
furfuryl carbinol	0.21	18.5
dimethylhexenol	0.18	20.8
allyl rethrolone	1	54.9

de of appli.cation, species of insects, method of biological testing and statistical treatment are the factors affecting the results obtained by toxicity test. The results obtained by many investigators are now of qualitative value. Chrysanthemum-mono- or di-carboxylic acid, the terpenic acid containing the cyclopropane ring in the molecule, as the acidic component,

and cyclopentenolone with unsaturated 2-side chain, as alcoholic component, have been said to be indispensable for the toxicity of pyrethrins. The authors have synthesized lower alkyl- and alkenyl-cinerin homologues from the corresponding rethrolones and synthetic chrysanthemoyl chloride in the presence of dry pyridine (or quinoline, dimethylaniline) in dry benzene. Fifty kinds of Pyrethroids have also been synthesized from aromatic, aliphatic, terpenic alcohols, dialkylamino-ethylalcohols, monoalkyl-ethyleneglycols and chrysanthemoyl chloride in an analogous manner. Insecticidal activity of these compounds has been tested against the common house fly in kerosene space spray, knock down time effectiveness of the compounds related to allylci-

nerin being checked statistically by Bliss' probit transformation method.

- 1) Staudinger, Helv. 7, 448 (1924). Haller, J. Econ. Ent. 31:276 (1938). Green, J. Soc. Chem. Ind. 61, 173(1942). LaForge, J. Org. Chem. 12, 199 (1947)
- 2) 本誌, 16, 116 (1951)
- 3) 本誌, 16, 111 (1951)
- 4) 本誌, 16, 108 (1951)
- 5) 本誌, 16, 109 (1951)
- 6) 本誌, 16, 176 (1951)
- 7) Staudinger, Helv. 7, 201(1942)
- 8) Staudinger, loc. cit., Tattersfield, J. Agr. Sci. 19, 268 (1929). Haller, J. A. C. S. 59, 1678(1937). Laforge, loc. cit.
- 9) 若岡, 農化, 18, 760 (1942)
- 10) Bliss, Ann. App. Biol. 24, 815(1937)

On the Difference of Knock Down Effect Between DDT Powders Prepared with Volclay Bentonite and Panther Creek Bentonite to Adults of the Common Housefly (*Musca domestica* L.). Studies on the Biological Assay of Insecticides. XI Sumio NAGASAWA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Ohsaka.). Received Sep. 7, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 157, 1951 (with English résumé, 161).

27. Volclay Bentonite と Panther Creek Bentonite を担体とした DDT 粉剤のイエバエ成虫を落下仰転せしめる効力の相違について。殺虫剤の生物試験にかんする研究。第11報。長沢純夫 (京都大学化学研究所武居研究室) 26.9.7受理

I 緒 言

この論文の一部はすでに講演をもつて発表した^{5,6)}が、つぎのふたつのことがらをのべようとするのが本文のおもな目的である。すなわち、さきにアズキゾウムシにたいして同一の致死効果をしめすことがたしかめられた Volclay, および Panther Creek のふたつの bentonite は、これを DDT の担体にもちいたときにその効力がどのようにかわるかということ、粉剤をこしらえるとき、ただちに DDT と担体とを機械的に混合する方法をとつたものと、あらかじめ DDT を揮発性の溶剤にとかして置いて、それに担体をいれ、一様にしみわたらせてから溶剤を揮発せしめて粉剤とする方法によつたものと、その効力がどのようにちがってくるかをしらべたものである。

本文にはいるにさきだち、終始御懇篤なる御指導と御援助をたまわつた大野稔博士、ならびに実験の助力と数値の計算に盡力せられた吉信翠嬢に深甚の謝意を表するとともに、貴重な資料を分譲せられた American Colloid Company にあつく御礼申しあげる次

第である。

II 実験材料

(1) 供試薬剤。担体としてもちいた Volclay および Panther Creek ふたつの bentonite については、さきにその性質の概要をしるしておいたが、これを担体とする所要濃度の ρ が DDT (mp. 107°~108°) 粉剤の調製は重量比をもつてし、機械的の混合は乳鉢により、溶剤をもつてする溶液混合法 (coating) には benzol をもちいた。粒度は Tyler の標準篩 325 mesh を全通したものであるが詳細なる粒度分布はあきらかでない。

(2) 供試昆虫。羽化後 4~5 日をへた健全なるイエバエ *Musca domestica* L. をもちいたが、この飼育環境条件はさきに長澤・漆葉³⁾によつてしるされたところとおなじである。

III 実験装置と方法

実験装置方法ともまた、長沢・高野⁴⁾によつてしるされたところと、処理薬量を 0.1g とした以外は