

by, studying insecticidal action against various kinds of aphid:—

1. Egonol acts effectively as synergist for pyrethrin, for in case when pyrethrin is used as pyrethrum soap emulsion against *Aphis gossypii*, *Aphis laburni*, *Brevicoryne brassicae* and *Pterochlorus japonicus*, and as much as 30~60 ppm of egonol exists in the soap emulsion, 5 ppm of the contents i. e. one-third of standard amount has indicated almost the equal insecticidal action as standard pyrethrum emulsion.

2. The synergistic action of egonol with pyrethrin is round two-fifths of that of hinokinin in the case that the test insect is *Myzus persicae*.

3. Ego seed oil acts as synergist with pyrethrin when ego seed oil of about 20 times the amount

of egonol is added in pyrethrum soap emulsion; ego seed oil acts synergistically with pyrethrin almost to the same degree as egonol only in the test insects are *Aphis gossypii* and *Brevicoryne brassicae*.

4. The synergistic action of ego seed oil with pyrethrin is about 2.5 times as strong as that of sesame oil in the case that the test insect is *Aphis laburni*.

5. If 0.4% of soap made from ego seed oil is added in pyrethrum emulsion as spreader, it acts synergistically with pyrethrin, and shows nearly the same insecticidal action (against *Myzus persicae*) as standard pyrethrum soap emulsion, even though consumption amount of pyrethrin is reduced to the degree of 30~40%.

Studies on the Active Principles of "Leucothoe Grayana" IV. Minoru NAKAZIMA and Shikiro MIYAZIMA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Feb. 21, 1950, *Botyu-Kagaku* 15, 28-30: 1950 (With English resume 29)

4 はなひりのきの有効成分の研究 IV. (1) Grayanotoxin II の KMnO_4 酸化に就て

中島 稔・宮島式郎 (京都大学農薬化学研究室) 25. 2. 21 受理。

はなひりのきの有効成分の一つである Grayanotoxin-II をオゾンで酸化すると formaldehyde と ketone ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_6$) を得た事は前報⁽¹⁾ に於て報告したが更に G-II の酸化分解物を検索するために KMnO_4 酸化を行つた。

G-II を室温で KMnO_4 酸化を行つと醋酸、アセトンの外に構造不明の二種の結晶を得た。その物質の融点は 180° 及び 275° で元素分析値は前者は $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_6$ に後者は $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7$ に相当する。

次に G-II を高温で強く KMnO_4 酸化を行つた所前記の醋酸、アセトン以外に構造不明の融点 $245\sim 246^\circ$ を示す結晶 ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$) と少量の昇華性結晶酸混合物を得た。この酸混合物を p-jodphenacyl ester にすると mp $232^\circ\sim 233^\circ$ と mp $146^\circ\sim 147^\circ$ の二種の結晶を得た。前者は succinic acid p-jod-phenacyl ester (mp 232°) であり後者は dimethylmalonic acid p-jodphenacyl ester (mp 147°) である事を合成物との混融に依り確認した。

G-II の酸化生成物として succinic acid を単離した事は G-II が $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-$ なる炭素骨格を又

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \end{array}$ dimethylmalonic acid を単離した事は $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$

なる炭素骨格を有する事であり之等は天然物特にテルペン類に屢々存在するものである。又 G-II の分子骨格 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ は diterpene に一致するので G-II の Liebermann 呈色反応を試みた所果して濃赤色を呈した。この Liebermann 反応はステリン類の呈色反応である事は有名であるが L. Ruzicka⁽²⁾ は之をテルペン類に試み diterpene, triterpene 等の高級テルペンの酸又はアルコールがこの呈色反応を示しその色調は赤色である事を認めた。

以上の如くにしてはなひりのきの有効成分である Grayanotoxin 類は diterpene alcohol の一種と考える事が出来るであらう。

実 験

G-II の室温 KMnO_4 酸化 (I): G-II 5g を熱湯約 1.3 立に溶解し室温に迄冷却した後 2n-KOH 10cc を加える。之に KMnO_4 15g を水 450 cc に溶解した液を数時間を要して徐々に加える。時々振盪して 24 時間室温に放置すると KMnO_4 液は全く褪色する。少時加温後析出せる MnO_2 を濾別し濾液を直火で静に蒸溜して溜出液がアセトンの呈色反応を示さぬ様に

(1) 第 III 報: 防虫科学 13, 11, 1949.

(2) L. Ruzicka: Helv. Chim. Acta, 18, 61, 1934.

なる迄集める。

アセトン：溜出液を更に蒸溜してアセトンの呈色反応強き液 10 cc を得、之にメタノール 5 cc, benzaldehyde 10 滴及び 10% NaOH 10 滴を加え数日間放置すると黄色鱗片状品を得た。収量 0.12 g 之を稀メタノールで再結する。mp 108~109° 之をアセトンから合成した dibenzalacetone (mp 109~110°) と混融するも融点降下を示さない。

物質(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C(%)	H(%)
2804	8.925	1.542	86.80	6.15
		C ₁₇ H ₁₄ O	87.17	5.93

醋酸：アルカリ性の残液を硫酸酸性にして水蒸気蒸溜を行う。溜出液は常法に従い p-jodphenacyl ester を作成すると mp 112° の鱗片状品を得た。醋酸の p-jodphenacyl ester (mp 112°) と混融するも融点降下を認めない。

残液は食塩飽和後液体抽出器でエーテル抽出を行う。抽出液は脱水後エーテルを回収すると樹脂状物 1.85 g を得た。之を醋酸エステルに溶解し放冷すると結晶が析出するので之を濾別し醋酸エステルから再結する。mp 275° (分解)

物質(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C(%)	H(%)
2509	5.664	1.796	61.56	8.01
3.039	6.855	2.229	61.51	8.20
		C ₁₉ H ₃₀ O ₇	61.62	8.10

G-II の 室温 KMnO₄ 酸化 (II)：G-II 5 g を熱湯約 1.3 立に溶解し室温に迄冷却した後 2 n-KOH 10 cc を加える。之に KMnO₄ 15 g を水 450 cc に溶解した液を徐々に加えるが多少温かつたためか初めの中は早く褪色した。KMnO₄ 溶液約 250 cc を 4 時間に加えそのまゝ一夜放置し翌日更に約 10 時間を要して残りの KMnO₄ 液 200 cc を加えた。溶液が全く褪色するのに二晝夜を要した。少時加温後析出せる MnO₂ を濾別し濾液を前と同様に処理してアセトン及び醋酸を確認した。

次いで水蒸気蒸溜の残液は放置すると黑色樹脂状物を析出するので之を濾別する。簡単に水洗後乾燥する。灰白色粉で収量 0.63 g 之を少量の醋酸エステルに溶解し脱色すると淡黄色の濾液から速に柱状品を析出する。mp 186° 収量 0.35 g.

物質(mg)	CO ₂ (mg)	HO ₂ (mg)	C(%)	H(%)
2.677	5.997	1.993	61.08	8.33
3.566	8.005	2.622	61.21	8.22
		C ₁₆ H ₂₆ O ₆	61.14	8.28

この物質は水溶性で溶液は中性、又 G-II と異り硫酸に安定である。又相当長く熱乾すると mp. 213° となる。

G-II の高温 KMnO₄ 酸化：G-II 5 g を熱湯約 1 立に溶解し冷却器を附して湯煎上に加熱し乍ら数時間を要して 3.3% KMnO₄ 液 1.2 立 (KMnO₄ 40 g) を加え反応終了後析出した MnO₂ を濾別する。濾液は前と同様に処理してアセトン及び醋酸を確認した。

次いで水蒸気蒸溜の残液にエーテル約 200 cc を加えて 3 時間振盪後抽出液からエーテルを回収すると結晶 0.22 g を得た。同様な操作を繰返して得た結晶 0.19 g を前のと合し減圧蒸溜を行うと無色の結晶が初めに昇華し次いで少しく着色し乍ら酸が溜出して来る。之を 80% の酒精に溶解し約 n/10-KOH で中和後之に p-jodphenacylbromide 0.25 g を加え 1 時間逆流加熱し熱い間に析出して来る結晶を濾別する。mp 232~233° 収量 10 mg. 之を succinic acid p-jodphenacyl ester (mp 233°) と混融しても融点降下を認めない。

物質(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C(%)	H(%)
2.860	4.185	0.786	39.90	3.08
		C ₂₀ H ₁₆ O ₆	39.60	2.64

次に上記の難溶性結晶を濾別した液を冷却すると結晶が析出する。之を稀メタノールで再結すると針状品を得た。mp 147° 収量 50 mg.

之を合成した dimethylmalonic acid p-jodphenacyl ester (mp 147°) と混融しても融点降下を認めない。

物質(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C(%)	H(%)
3.711	5.496	1.020	40.38	3.07
		C ₂₁ H ₁₈ O ₆	40.64	2.90

エーテルと振盪した水層部は之を更に液体抽出器でエーテル抽出すると結晶と樹脂状物との混合物を得た。之を醋酸エステルで洗い結晶を集め水から再結する。mp 245~246° 収量 60 mg.

物質(mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O(mg)	C(%)	H(%)
3.676	8.187	2.816	61.91	8.73
		C ₁₄ H ₂₄ O ₅	61.76	8.82

本研究は武居教授御指導の下に行つたものであり深甚の謝意を表する。

Resume

We reported on the previous paper (1) that Grayanotoxin-II, one of the active principles of "Leucothoe Grayana", was decomposed to formaldehyde and ketone (C₁₉H₃₀O₆) by ozone. On this report, we tried the oxydation of G-II by KMnO₄ and studied on the decomposition products.

At room temperature, we obtained, as the oxydation products, acetone, acetic acid and two kinds of crystals; the melting point and the analytical

value of the one are 186° and $C_{16}H_{26}O_6$, and that of the other are 275° and $C_{19}H_{30}O_7$.

At high temperature, we obtained acetone, acetic acid, succinic acid, dimethylmalonic acid and a crystal (mp $245\sim 246^\circ$, $C_{14}H_{24}O_8$).

Many of the terpenes have the configuration from which dimethylmalonic acid can be obtained by the oxydation. Moreover, the molecular skeleton

of G-II ($C_{20}H_{32}$) is the same as the diterpene and as we expected, G-II showed the deep red color by the Liebermann's color reaction. L. Ruzicka (2) found that the di- and triterpene alcohol and acid showed often the red color by the Liebermann's reaction.

By these experiments, we believe that Grayanotoxins may be belong to the diterpene alcohol.

Studies on the Active Principles of "Leucothoe Grayana". V. Minoru NAKAZIMA, Schikiro MIYAZIMA, Tohichi SUGA and Zyunkichi IWASA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Feb. 21, 1950. *Bothu-Kagaku* 15, 30-31 1950 (with English resume 31)

5 はなひりのきの有効成分の研究 V. (1) Grayanotoxin II の加里熔融に就て

中島稔・宮島式郎・須賀謙七・岩佐順吉 (京都大学農薬化学研究室) 25. 2. 21 受理

Grayanotoxin II を粉末 KOH と約 200° 附近に徐々に加熱すると大部分樹脂化するが少量の酸混合物を得る。之を減圧で分溜すると少量の iso-butyric acid と極微量の結晶酸を得た。この結晶酸は mp $60\sim 65^\circ$ で未だ少し不純であるが微量のためそのまゝ p-jodphenacylester にすると美しい針状晶を得た。稀メタノールで数回再結すると mp $93\sim 97^\circ$ で元素分析値は $C_6H_{12}O_3$ の組成を有する oxy 酸の p-jodphenacylester に一致する。この oxy 酸の構造を決定する

ために G-II から得た上記の結晶酸を更に分解して研究する事は試料が微量のため不可能である。

そこで私達は $C_6H_{12}O_3$ なる組成を有する種々の oxy 酸並にその p-jodphenacylester を合成し天然物との混融に依りその構造を確めんとした。

$C_6H_{12}O_3$ の組成の oxy 酸は理論上 31 ケの異性体が考えられる。そこで先づ之等の異性体の中で、既に文献に記載してあるもので mp $60\sim 65^\circ$ 附近のものを選り特に G-II からアセトン及び iso-butyric acid

The melting points of the oxy acid isomers ($C_6H_{12}O_3$) and their p-jodphenacylesters

Acid	Formula	Melting points	
		Acid	p-Jodphenacylester
α -Oxy-n-caproic acid	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH(OH) \cdot COOH$	$57\sim 59^\circ$	$106\sim 107^\circ$
α -Oxy-iso-caproic acid	$CH_3 \begin{array}{l} \diagup \\ CHCH_2CH(OH) \cdot COOH \\ \diagdown \end{array}$	$55\sim 56^\circ$	$91\sim 92^\circ$
β -Oxy-iso-caproic acid	$CH_3 \begin{array}{l} \diagup \\ CHCHCH_2COOH \\ \diagdown \\ OH \end{array}$	liquid (bp $165^\circ/35$)	$92\sim 93^\circ$
α -Oxymethyl-iso-valeric acid	$CH_3 \begin{array}{l} \diagup \\ CH-CH-COOH \\ \diagdown \\ CH_2OH \end{array}$	$62\sim 64^\circ$	$90\sim 92^\circ$
β -Oxymethyl-iso-valeric acid	$CH_3 \begin{array}{l} \diagup \\ C-CH_2-COOH \\ \diagdown \\ CH_2OH \end{array}$	$60\sim 63^\circ$	$103\sim 104^\circ$
α -Oxy- α, β -dimethyl-butyric acid	$CH_3 \begin{array}{l} \diagup \\ CH-C(OH)(CH_3)-COOH \\ \diagdown \end{array}$	$63\sim 65^\circ$	$93\sim 97^\circ$

(1) 第 IV 報：防虫科学 15, 23, 1950