

-butane, *meso*-, *racemi*-3, 4-bis (3, 4 methylenedioxyphenyl)-hexane and di-*iso*-safrol exhibited no synergistic action with pyrethrins, and that as far L-asarinin and hinokinin exhibited synergistic action with pyrethrins. Regarding the median knock-down time calculated the time-percent knock-down curve by probit method developed by Bliss as an index of the effectiveness of its dusts, the author observed the former to increase the effectiveness of pyrethrins as much as 2.23 times, and the latter 2.15 times, indicating that the one corresponds to 0.248 time of piperonyl butoxide, and 0.240 time of the same.

Thus, even some of the compounds contain-

ing the two methylenedioxyphenyl groups do not exhibit synergistic action with pyrethrins, and the increasing number of the methylenedioxyphenyl groups in molecule dose not contribute towards the increase of synergistic action. The existence of methylenedioxyphenyl group in molecule is the most important condition, and at the same time the occurrence of other chemical structure is quite indispensable, and finally the possession of a central nucleus with five-membered ring structure containing oxygen atom, between the two phenyl radicals, as seen in L-asarinin and hinokinin, is presumed to be one of the necessary conditions.

Studies on Synergist for Insecticides X. On the Synergistic Action of 2-Phenylcoumarone Derivatives and Degradation Products of Egonol With Pyrethrins.

Iiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University)

Received Nov. 7, 1952. *Botyu-Kagaku* 17, 148, 1952. (with English résumé 152)

26. 農薬の共力剤に関する研究 (第10報) 2-Phenylcoumarone 誘導体及びエゴノ

ール分解生成物のピレトリンに対する共力効果に就て

松原弘道 (岐阜大学 農学部

農芸化学教室) 27. 11. 7. 受理

第7報⁽¹⁾及び第9報⁽²⁾に於て egonol が粉剤の状態では著者の研究した天然物中では piperine に次で pyrethrins に対して強い共力効果を示す事を報告したが、これは分子中に 3,4-methylenedioxyphenyl 基 (3,4-me.ph.g.) を有する事に因るものと考へられるが、第9報⁽²⁾で述べた様に他の化学構造も恐らくこれに関連しているものと想像せられるので、egonol の基本骨格である 2-phenylcoumarone 及びその誘導体並に egonol の諸分解生成物と除虫菊粉との混合粉剤をイエバエ成虫に適用し、其の落下仰臥効果からそれ等の化学構造と共力効果との関係に就て若干の知見を得たので此処に報告する。

尙本研究に於て意外にも egonol の分解生成物である styraxinolic acid が egonol 以上に pyrethrins に対し共力効果を示し更にこれと近縁化合物である dihydroconiferyl alcohol も亦可成りの共力効果を示す事を発見した。此の様な 3,4-me.ph.g. を有しない化合物が pyrethrins に対し比較的強力な共力効果を示すのは従来知られていなかった事で甚だ興味ある事実である。

実 験

I. 供試薬剤

a) 除虫菊粉 粉剤番号 A₁~H の調製に用ひたも

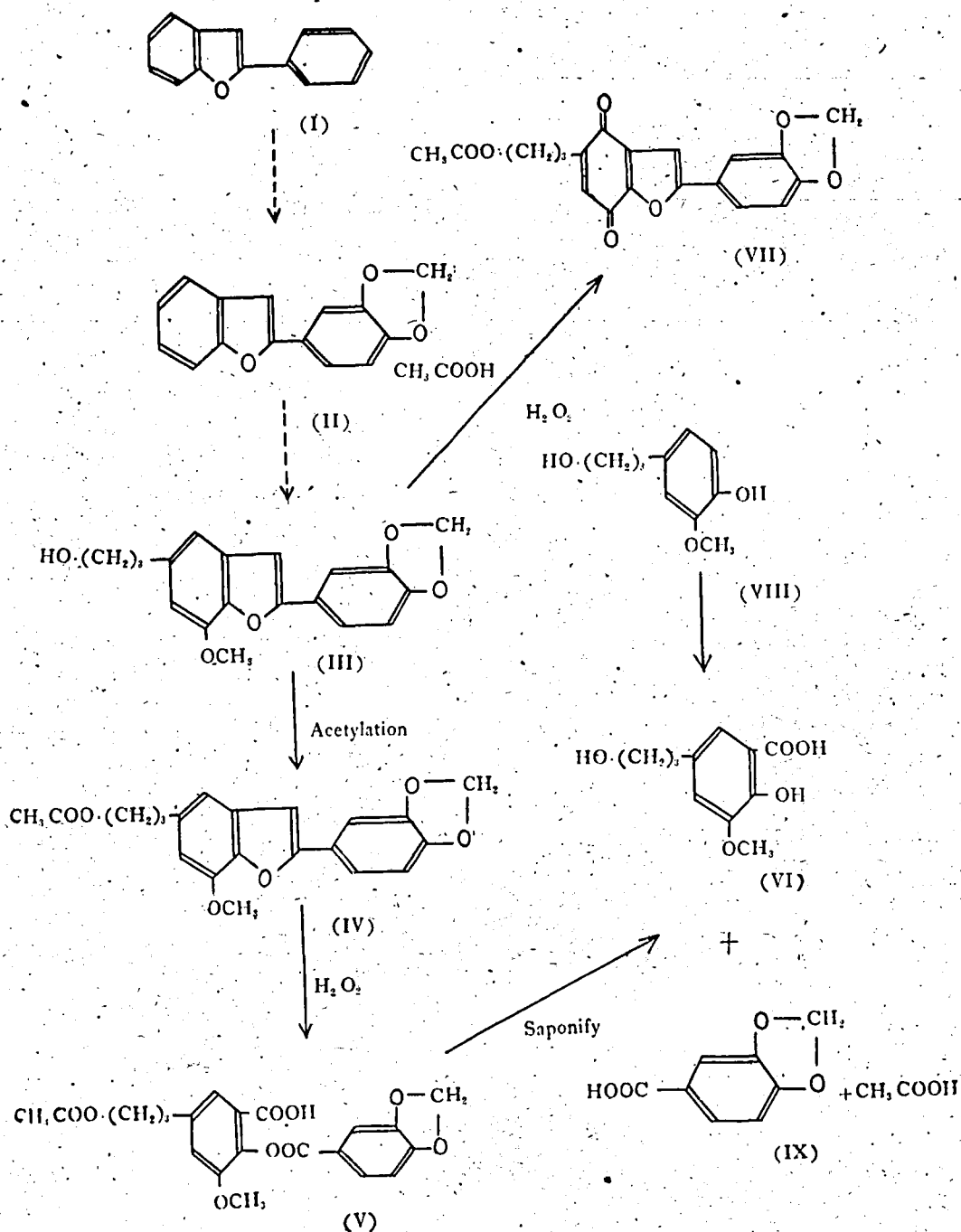
のは第7報⁽¹⁾のものと同一のものであるが、A₂, I 及び J の粉剤には昭和 27 年度広島県産除虫菊粉を用ひた。其の有効成分含有量は pyrethrin I 0.44%, pyrethrin II 0.53%, total pyrethrins 0.97% (ベンゾール法)である。

b) talc 第7報⁽¹⁾のものと同一のものである。

c) 2-phenylcoumarone 誘導体及び egonol の Table I. The characteristics of 2-phenylcoumarone derivatives and degradation products of egonol tested.

Code sign of structural formula	Compounds	mp °C (bp)
I	2-phenylcoumarone ⁽³⁾	120
II	2-(3,4-methylenedioxyphenyl)coumarone ⁽³⁾	102.0~102.5
III	egonol	117~118
IV	acetylegonol	107~108
V	acetylstyraxinic acid ⁽⁴⁾	168
VI	styraxinolic acid ⁽⁵⁾	171
VII	nor-egonolonidine acetate ⁽⁶⁾	182~183
VIII	dihydro-coniferyl alcohol ⁽⁶⁾	(196, 16mm)
IX	piperonylic acid	220~230

Chart 1. The systematic chart of the structural formula of 2-phenylcoumarone derivatives and degradation products of egonol tested.



分解生成物これ等供試化合物の構造及び其の相互關係並に特数は第1図表及び第1表に示す通りである。

上記諸化合物中 I, II, V, VI 及び VII は総て川合
其一氏から, VIII は野村啓氏から夫々惠与されたも

ので、其の合成は文献記載の通りの方法で行はれたものである。IIIは第7報⁽⁴⁾と同一のものであり、IVは著者が川合氏の⁽⁵⁾の方法によつて egonol から合成し、又 IXは著者が常法により piperonal の CANNIZZARRO

Table 2. The time-percent knock-down table of the common housefly for the synergized pyrethrum dusts with the 2-phenylcoumarone derivatives and degradation products of egonol

Code sign of dusts tested		A ₁	B	C	D	E	F	G	H
Active ingredient	Pyrethrins %	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092
	Synergist %	—	I 0.476	II 0.584	III 0.800	IV 0.903	V 1.021	VI 0.555	VII 0.903
Number of experiments		5	5	4	3	5	5	4	5
Number of individuals		212	158	149	120	162	189	126	197
Time (min.)	1	2.83	1.27	0.00	2.50	1.23	4.76	3.17	1.02
	2	5.19	5.70	1.08	6.67	6.17	9.52	12.70	5.58
	3	7.55	6.33	3.36	7.50	8.64	13.76	15.84	7.11
	4	8.96	9.49	5.38	12.50	11.11	17.99	19.84	10.15
	6	10.85	11.39	10.61	16.07	12.96	22.75	27.78	14.72
	8	15.09	17.09	14.09	25.00	19.75	26.98	38.89	19.80
	12	18.87	22.78	21.48	34.17	27.78	40.74	52.38	29.95
	16	25.00	30.38	29.53	38.33	33.33	51.85	56.35	38.58
	24	30.66	41.14	45.64	49.17	44.44	64.02	69.87	51.78
	32	36.32	50.00	57.05	56.67	51.85	70.37	75.40	62.44

反応によつて得たものである。

II. 供試粉剤の調製法

粉剤の組成は第2表に示す様に pyrethrins を 0.092% とし、これに egonol を 0.8% 加へたものを基準とし、粉剤中に於ける共力作用を呈する官能基数を同一とする為 egonol 以外の諸化合物は總て egonol と同一モル数を探つた。

調製法は第7報⁽¹⁾に於て述べた方法により行ひ、各化合物の溶解には III, V, VI, VII 及び IX のアセトン以外は總てエーテルを用ひた。

III. 供試昆虫

第7表⁽¹⁾の場合と同様のイエバエ *Musca domestica* L. 成虫を使用した。

IV. 実験装置及び方法

実験装置及方法共に長沢、高野⁽²⁾により報告せられたものと処理薬量を 0.1g とした以外は略同じである。又実験室温は粉剤番号 A₁~H の場合は 19°±1°, A₂, I 及び J の場合は 28° であつた。

V. 実験結果

実験は粉剤番号 A₁~H 並に A₂, I 及び J の二系列に分けて行ひ、各粉剤の組成、処理時間と致落下仰転虫数率との関係は第2表及び第3表の如くである。尚除虫菊粉を配剤しない各化合物の単剤では、B~H の場合は32分間、I 及び J の場合は64分間に何れも全くイエバエの落下仰転を示さなかつた。

Table 3. The time-percent knock-down table of the common housefly for the synergized pyrethrum dusts with piperonylic acid and dihydroconiferyl alcohol.

Code sign of dusts tested		A ₂	I	J
Active ingredient	Pyrethrins %	0.092	0.092	0.092
	Synergist %	—	VIII 0.447	IX 0.07
Number of experiments		5	5	5
Number of individuals		159	141	133
Time (min.)	1	3.14	6.38	1.26
	2	8.18	7.09	3.76
	3	9.43	9.22	5.26
	4	9.43	11.35	7.52
	6	10.69	15.60	7.52
	8	11.95	16.31	8.27
	12	12.58	21.28	10.52
	16	14.47	21.28	12.78
	24	15.69	28.37	16.54
	32	16.35	29.79	16.54
	48	18.24	38.30	22.56
	64	20.13	39.72	27.04

Table 4. Characteristics of the time-knock down regression isodoses of the common housefly for the pyrethrum dusts synergized with 2-phenylcoumarone-derivatives and degradation products of egonol

Code sign of dusts tested	Standard deviation σ	Regression coefficient $b=1/\sigma$	Absolute effectiveness		Relative effectiveness	
			Log median knock down time i	Median knock down time T (min.)	Medianequivalent	
A ₁	0.93269	1.07217	1.85403	71.455	1.00000	0.34198
B	0.60914	1.64165	1.51518	32.749	2.18197	0.74618
C	0.50067	1.99730	1.43818	27.427	2.60528	0.89095
D	0.67392	1.48385	1.38803	24.436	2.92416	1.0000
E	0.64621	1.54748	1.47360	29.758	2.40120	0.82116
F	0.54073	1.84932	1.19185	15.554	4.59399	1.57104
G	0.59543	1.67947	1.08709	12.221	5.84690	1.99951
H	0.51600	1.93799	1.34945	22.359	3.19580	1.09289

第2表の実験結果を BLISS の probit 法により整理すると第4表の様な結果を得る。

ここで b は時間 T を対数 i , 致落下仰転虫数率 Y_k を probit y_k に変換して求めた時間一致落下仰転虫数率回帰線の方程式 $y_k = 5 + b(i - i)$ の角系数, 其の逆数 $1/b = \sigma$ は変換された抵抗性の正規分布線の標準偏差である。 i は中央値で, 其の逆対数値 T は中央致落下仰転時間である。今中央致落下仰転時間を粉剤の有効度の指標とし考察を行ふ事とする。

egonol の基本骨格である 2-phenylcoumarone (I) 自身も pyrethrins に対して可成りの共力効果を示し, 其の有効度は egonol の 0.746 倍に相当する。此の化合物 (I) の phenyl 基の 3, 4 位に methylenedioxy 基を導入すれば更に其の共力効果が egonol の 0.891 倍に増強される。分子中に 3, 4-me. ph. g. を具へる事はその化合物が pyrethrins に対し共力効果を呈するに必要な条件である事は既に多くの人々により報告せられていところである。此化合物 (II) の coumarone 核の 5 位に ω -oxy-*n*-propyl 側鎖及び 7 位に methoxyl 基が導入されたもの即ち egonol 自身になれば更に共力効果が増強される。

KERR⁶⁾ の最近の研究によれば methylenedioxy 基を具へる phenyl 基に methoxyl 基を導入すれば pyrethrins に対する共力効果が可成り増強されるといふから egonol の場合にも 7 位の methoxyl 基が其の作用の増強に役立つものと想像せられる。又 ω -oxy-*n*-propyl 基の共力効果増強作用に就ては未だ知られていないが, piperonyl butoxide に於て *n*-propyl 側鎖が其の共力効果に重要な役割を演じている事から想像すれば, 此の場合に於ても恐らく無関係ではあり得ないと思はれる。egonol の 5 位の ω -

oxy-*n*-propyl 側鎖の hydroxyl 基をアセチル化すると其の共力効果が 0.521 倍に減少する。これは hydroxyl 基の消失に原因するものと思はれる。egonol をアセチル化すると同時に酸化する場合生成される nor-egonolonidine acetate (VII) は egonol に比して共力効果が僅か (1.093 倍) 大である。これは hydroxyl 基のアセチル化による共力効果の減少より benzoquinone 型生成の為のその増強の方が本化合物 (VII) の共力効果により多く影響するに原因するものと想像せられる。次に acetylegonol を H_2O_2 を以て酸化し furan 核を開裂せしめて生ずる acetyl-styraxinic acid の pyrethrins に対する共力効果は意外に強力であつて egonol の 1.571 倍の有効度を示し, 第9報⁷⁾に於て 2 箇の 3, 4-me. ph. g. を有する化合物では酸素を含む複素五員環が共力効果増強に与つていと推論して置いたが, 此の 2-phenylcoumarone 核の furan 環に於ては全く反対に其の開裂が共力効果の増大をもたらす結果となつた。此の原因は次の styraxinolic acid への分解の中間構造を有する為ではないかと考へられる。acetylstyraxinic acid を酸化した場合生ずる styraxinolic acid は意外にも egonol 関連化合物中では最も強い共力効果を示し, 其の有効度は egonol の 2.000 倍であつた。

第3表に示した実験は第2表のそれと異つた時期に施行し, 其の処理温度も 28° であつて, 一般に pyrethrins は温度の上昇に伴ひ其の有効度を減少する為 64 分間に何れもイエバエの 50% 落下仰転を示さなかつたので, 得られた結果を log-probability paper 上にプロットしてそれに描かれた予備回帰線から推論する事とした。即ち methylenedioxy 基を有する piperonylic acid は pyrethrins に対し微弱な共力

効果を示すに過ぎないが、それを有しない dihydroconiferyl alcohol (VIII) は比較的強い、共力効果を示し、probit 4.0 の点を探つて比較すれば、本化合物 (VIII) は pyrethrins の効力を 3.38 倍に増強する。

3,4-me.ph.g. の methylenedioxy 基が開裂して 3 及び 4 位に夫々 methoxyl 基及び hydroxyl 基を有する化合物が pyrethrins に対し methylenedioxy 基を有する化合物に比し遙か微弱な共力効果を示す事は既に HALLER⁽¹⁰⁾ et al., KERR⁽⁹⁾ 及び中山⁽¹¹⁾ により報告せられている処であるが、以上の実験で明かとなつた様に、methylenedioxy 基が開裂した構造を有する styraxinolic acid, 更にこれから脱炭酸した構造の dihydroconiferyl alcohol が共に pyrethrins に対し比較的強い共力効果を示す事は新しい知見で甚だ興味ある事である。

結局 egonol が天然物中で pyrethrins に対し比較的強い共力効果を示すのは分子中に 3,4-me.ph.g. を有する外、其の基本骨格が 2-phenylcoumarone 核である事と其の 5 位及び 7 位に夫々 ω -oxy-*n*-propyl 側鎖及び methoxyl 基を有するのに基づくものと想像せられる。尙 coumarone 核の furan 環の構造は共力効果増強作用には与つていないと考へられる。

結 括

2-phenylcoumarone 誘導体及び egonol 分解生成物の化学構造と pyrethrins に対する共力効果との関係を知るため、talc を媒剤とし pyrethrins を 0.092% を含有する除虫菊粉剤に egonol 0.8% 並に 2-phenylcoumarone 誘導体及び egonol 分解生成物を egonol と同一モル濃度混合し、其の粉剤によるイエバエ成虫の落下仰転試験を行ひ、其の効力を Bliss の probit 法により求めた中央致落下仰転時間から判定すれば、2-phenylcoumarone 及び 2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-coumarone は夫々 egonol の 0.746 倍及び 0.891 倍の有効度を示した。即ち egonol の基本骨格である 2-phenylcoumarone それ自身 pyrethrins に対し共力効果を示し、此の phenyl 基の 3,4 位に methylenedioxy 基が導入されれば共力効果が増強する。更に此の coumarone 核の 5 及び 7 位に夫々 ω -oxy-*n*-propyl 側鎖及び methoxyl 基が導入されたもの即ち egonol 自身になれば一層其の作用が増強する。又 egonol はアセチル化により共力効果が 0.821 倍に減少し、更に酸化されて nor-egonolonidine acetate 及び acetylstyraxinic acid となると効力が増強し、特に後者の場合は egonol の 1.571 倍の有効度を示す。acetylstyraxinic acid の加水分解生成物である styraxinolic acid 及び更にこれから脱炭酸した構造の dihydroconiferyl alco-

hol は共に pyrethrins に対し強い共力効果を示し、特に前者の場合は egonol の 2.00 倍の有効度を示す。methylenedioxy 基の開裂した構造と見る可き置換基を有する上記 2 化合物が pyrethrins に対し強い共力効果を示すのは新しい知見であつて、甚だ興味ある事である、尙 piperonylic acid は pyrethrins に対し微弱な共力効果を示すのが観察された。

結局 egonol が天然物中で pyrethrins に対し比較的強い共力効果を示すのは分子中に 3,4-me.ph.g. を有する事の外、其の基本骨格が 2-phenylcoumarone 核である事と其の 5 及び 7 位に夫々 ω -oxy-*n*-propyl 側鎖及び methoxyl 基を有するのに基づくものと想像せられる。

本研究は著者が内地研究員として京都大学農学部に留学中、同大学化学研究所で行つたもので、終始御懇篤な御指導並に御鞭撻を賜つた武居三吉教授及び大野稔助教授、生物試験に多大の御援助を戴いた長沢純夫氏及び柴田砂子嬢、又貴重な試料並に種々御示唆を賜つた東京教育大学理学部川合真一教授並に野村博博士に夫々厚く感謝する。

文 献

- (1) 著者：本誌 17, 82 (1952)
- (2) 著者：本誌 17, 143 (1952)
- (3) 川合真一, 中村隆雄, 杉山 登：日化, 60, 513 (1939); Ber., 72, 1146 (1939)
- (4) 川合真一, 吉村文子：日化, 59, 89 (1938); Ber., 71, 2415 (1938)
- (5) 川合真一, 杉山 登：日化, 59, 719 (1938); Ber., 71, 2421 (1938)
- (6) NOMURA, H. and HOTTA, S.: Sci. Report Tōhoku Imp. Univ., J, 17, 694 (1928)
- (7) 川合真一, 三好善薫：日化, 57, 1233 (1936); Ber., 71, 1457 (1938)
- (8) 長沢純夫, 高野武之助：本誌, 15, 46 (1949)
- (9) KERR, R. W.: Commonwealth Sci. Ind. Research Agr. Bull., No. 261, 1 (1951)
- (10) HALLER, H. L., LAForge, F. B. and SULLIVAN, W. N.: J. Org. Chem., 7, 185 (1942)
- (11) 中山弘美：本誌 15, 223 (1950)

Résumé

In order to research the relation between the chemical structure of 2-phenylcoumarone derivatives, the degradation products of egonol, and its synergistic action with pyrethrins, the author carried out the knock-down test of the common houseflies (*Musca domestica* L.) for the synergized pyrethrum dusts, which was manu-

factured, using talc as carrier, by mixing the pyrethrum dust containing 0.002% of pyrethrins with 0.8% of egonol and the same molarity of the above-mentioned compounds as much as egonol, and regarding the median knock-down time calculated the time-percent knock-down curve by probit method developed by Bliss as an index of the effectiveness of its dusts, the author obtained the following conclusions: Both 2-phenylcoumarone and 2-(3,4-methylenedioxyphenyl)-coumarone had respectively devoted the effectiveness of 0.746 time and 0.891 time of egonol. That is to say, the 2-phenylcoumarone itself, the fundamental skeleton of egonol, exhibited rather moderately the synergistic action with pyrethrins, and when the methylenedioxy group is introduced into 3,4-positions of phenyl radical, the synergistic action increases, and furthermore, when ω -oxy- n -propyl side chain and methoxyl group is to be introduced into 5 and 7-positions of coumarone nucleus respectively, the activity is further increased. Egonol decreases

its effectiveness by acetylation, and increases it when oxydized to nor-egonolonidine acetate and acetylstyraxinic acid, especially the latter does it to 1.571 times of egonol. Both styraxinolic acid and dihydroconiferyl alcohol exhibit the markedly synergistic action with pyrethrins, especially the former exhibit 2.000 times as much as the effectiveness of egonol. It may be said to be an interesting observation that such compounds as containing no methylenedioxy group should denote a markedly synergistic action with pyrethrins.

In conclusion, the reason why egonol, among natural substances, exhibits its comparatively powerful synergistic action with pyrethrins is to be expounded, as due to its possessing methylenedioxyphenyl group in molecule, its fundamental skeleton being identified as 2-phenylcoumarone, the existence of ω -oxy- n -propyl side chain in 5-position of coumarone nucleus and of methoxyl group in 7-position of the same.

On the Relative Resistance of Several Species of Insect Pest of Stored Products to the Gaseous γ -BHC. Tatsuro KONO (Entomological Laboratory, Kyoto University).

Received Nov. 25, 1952. *Botyu-Kagaku* 17: 153, 1952 (With English résumé, 153)

27. 貯穀害虫数種の γ -BHC ガスに対する抵抗力*

河野達郎 (京都大学農学部

昆虫学研究室) 27, 11, 25 受理

I 緒 言

γ -BHC は単に接触剤として有効だけでなく、かなりすぐれた燻蒸剤的な効果をもつことが知られている。これは γ -BHC のもつ気化性によると考えられているが、この特性に着目して、 γ -BHC を貯穀害虫の防除に利用しようとする試みは早くよりなされてきた。なかでも貯穀害虫の大部をしめる甲虫類に対し非常にすぐれた効力をもつことは応用的価値を高くするもので、既にこのような用途をめざした製品も市販されつつある。

著者は貯穀害虫に関する研究の一環として、貯穀害虫のうち鞘翅目に属するもの数種をえらび、これらの γ -BHC ガスに対する抵抗力を実験的に比較検討したので、その概要をここに報告する。なおこの研究は文部省科学究研費の1部によつて行つたものである。

II. 供試材料及び実験方法

供試昆虫は次の6種で、30°C 恒温室で1定の条件のもとに飼育し羽化後 2~7 日目の成虫を実験に用いた。

コクゾウ *Calandra oryzae*

コクゾウ *Calandra sasakii*

ナガシクイ *Rhizopertha dominica*

ヒラタコクヌストモドキ *Tribolium castaneum*

アズキゾウムシ *Callosobruchus chinensis*

ヨツモンマメゾウムシ *Callosobruchus quadrimaculatus*

γ -BHC は京都大学化学研究所武居研究室で精製されたものを用いた。供試薬を分譲していただいた上記研究室に御礼を申上げる。

殺虫試験は次の方法によつた。即ち高さ約 12cm、直径 13cm のガラス容器を用い、容器の底部に 0.5 g

* 京都大学農学部昆虫学研究室業績第 218 号