

No.	Contents in test emulsion			Kill % after 24 hrs.	
	Hinokinin	l-Asarinin	Pyrethrin	<i>B. brassicae</i> (once)	<i>A. gossipii</i> (mean of 3 times)
	ppm	ppm	ppm	%	%
1	30	—	5	93.3	82.6
2	—	30	5	88.3	72.3
3	30	—	—	—	11.0
4	—	30	—	11.9	7.5
5	—	—	5	67.7	52.8
6	—	—	—	10.3	7.1

Soap of 0.2 % being added.

即ちタマノコナフキアブラムシ及ワタアブラムシの如きアブラムシの殺虫試験に於ては Hinokinin は Pyrethrin に対し l-Asarinin より優れた共力効果を示す。此の様に同一基本骨格を有し且異性体の関係にあり乍ら其の共力効果に差異があるのは其の分子中の γ -lacton 環の有無によるものか或は又 Hinokinin が融点低く其の結晶をアルコールに加温溶解し石鹸液に注加する時は容易に結晶の析出を見ない安定な乳剤を形成するのに反し、l-Asarinin は幾分乳化困難で前者より少しく不安定である点から効果が劣ることも考へられるが此の点に就ては将来の研究に俟ち度い。

総 括

1. Hinokinin の Pyrethrin に対する共力効果に就て各種アブラムシの殺虫試験を行い、Hinokinin は Pyrethrin に対し良好な共力効果を示し、Pyrethrin を除虫菊石鹸乳剤として適用した場合、稀釈液中に Hinokinin が 30 ppm 存在する限り Pyrethrin 含有量が標準量の 1/3 である 5 ppm でも標準稀釈液と略等しい殺虫効果を示すのを認めた。これによりアブラムシ類に対しては除虫菊剤の消費が 1/3 に節減する事が出来る。

2. タマノコナフキアブラムシ及ワタアブラムシに於ては Pyrethrin に対する Hinokinin の共力効果は l-Asarinin のそれよりも大である。

本研究を行ふに当つて終始御援助を賜つた本学高橋梯藏博士、貴重な Hinokinin 及びうすばいしんを

夫々恵賜せられた京都大学石黒武雄博士並に岐阜薬科大学原田利一氏及アブラムシの鑑定を賜つた資源科学研究所高橋良一博士に夫々厚く感謝する。

文 献

- 1) 松原弘道等：岐阜農専学術報告, 60, 1 (1947)
- 松原弘道：同報告, 45, 9 (1948)
- 松原弘道：日本農藝化学会関西支部例会報告 (1948. 6. 12)
- 2) Haller et al : J. Econ. Entmol., 35, 247 (1942)
- 3) Eagleson : U. S. P. 2202145 (1940)
- Eagleson : Soap-Sanit. Chemicals, 18, No. 12, 125 (1942)
- 4) Billing et al : J. Econ. Entmol., 35, 289 (1942)
- 5) Haller et al : J. Org. Chem., 7, 185 (1942)
- 6) 吉木弥三等：薬学雑誌, 53, 73 (1933)
- 慶松勝左衛門等：同誌, 55, 103 (1936)
- 7) 加來天民等：薬学雑誌, 55, 361 (1936)
- 8) 加來天民等：薬学雑誌, 55, 368 (1936)

Resume

On the synergistic action of hinokinin with pyrethrin, the author obtained the following results by studying insecticidal action against various kinds of aphid :—

1. Hinokinin acts effectively as synergist for pyrethrin, for in case when pyrethrin is used as Pyrethrum soap emulsion against *Brevicoryne brassicae*, *Aphis gossipii* and *Myzus persicae*, and as much as 30 ppm of hinokinin 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 hinokinin with pyrethrin is superior to that of l-asarinin in the case that the test insects are *Brevicoryne brassicae* and *Aphis gossipii*.

Studies on Synergist for Insecticides II. On the Synergistic Action of Egonol and Ego seed oil with Pyrethrins. Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University). Received Feb. 10. 1950. *Botyu-Kagaku* 15, 23—28 1950 (with English resume 27)

3 農薬の共力剤に関する研究 (第2報) ヒレトリンに対するエゴノール及びエゴ油の共力効果に就て * 松原弘道 (岐阜大学農学部農藝化学教室) 25. 2. 10 受理。

著者は第1報¹⁾で Hinokinin が Pyrethrin に対し良好なる共力効果を示すのを発見し、除虫菊石鹸乳剤中に Hinokinin が 30 ppm 存在する限りアブラムシ

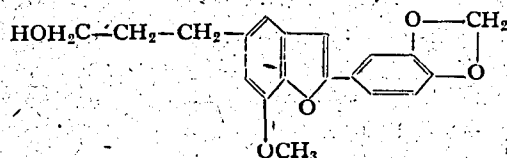
類に対しては Pyrethrin 含量が標準量の 1/3 でも標

* 本報告の概要は昭和24年9月22日日本農藝化学会関西支部例会にて報告。

準稀釈液と略等しい殺虫効果を示すのを確認し、尙其の共力効果は 1-Asarinin の夫れより大である事を報告した。

引続き天然界から得られる Pyrethrin の共力剤に就て研究を進めたところ、エゴノキ (*Styrax japonicum*, Sieb. et Zucc.) 種子油中に存在するエゴノール (Egonol) が共力効果を有するのを確認し、更にエゴ油 (Ego seed oil) も亦其の作用があり、又エゴ油を以て製造した石鹼が共力剤として効果あるのを認めたので此処に報告する次第である。

Egonol は岡田及辻本両氏によりエゴノキの種子油中に発見せられた不飽和化合物で、其の化学構造は川合眞一氏²⁾により次式の如く決定せられた。即ち Pyrethrin に対し共力効果を有すると考へられる Methylenedioxyphenyl group 1 個を有する。



実 験

I. 供試薬剤

試験に使用した Egonol は融点 115.5~116.5° のもので、エゴ種実油は一部は川合眞一氏より分與せられたもの、一部は鳥取縣産種子 (核を除き仁を用ふ) より著者がエーテル抽出して得たものを使用した。其他の薬剤は第 1 報の場合と同様のものである。尙 Egonol は Hinokinin に比して乳化が困難で且乳剤が不安定であるので稀釈液調製後直ちに試験に使用する事とした。

II. 殺虫試験方法

第 1 報の場合と全く同様に行つた。

III. Pyrethrin に対する Egonol の共力効果試験

第 1 報と同様に除虫菊乳剤中の Pyrethrin の含量を標準使用量である 15 ppm から其の 1/2~1/4 に減量し之に種々量の Egonol を加用し其の共力効果を試験した。

実験 1. Pyrethrin の使用量標準量の 1/2~1/4 の場合の Egonol の Synergism

最初 Pyrethrin の使用量を標準量の 1/2~1/4 である 7.5~3.75 ppm, 又石鹼加用量を 0.2% とし、之に Hinokinin の場合と同量の 30 ppm の Egonol を加用し其の共力効果を試験して第 1 表の如き結果を得た。

Table I. Synergistic action of Egonol with Pyrethrin.

Test insects: *Brevicoryne brassicae*, L.; *Aphis gossipii*, Glover Number of test insects in

each section: 96~129; 80~140

No.	Contents in test emulsion		Kill % after 24 hrs.	
	Pyrethrin	Egonol	<i>B. brassicae</i> (mean of 3 times)	<i>A. gossipii</i> (mean of twice)
	— ppm	ppm	%	%
1.	—	30	27.3	3.7
2.	7.50	30	97.5	—
3.	5.00	30	91.1	—
4.	3.75	30	—	43.0
5.	15.00	—	96.2	71.0
6.	7.50	—	90.8	—
7.	5.00	—	73.9	—
8.	3.75	—	—	27.5
9.	—	—	26.1	4.9

Soap of 0.2% being added

即ち Egonol 單獨ではタマノコナフキアブラムシに対し全く殺虫力を示さないが、之を除虫菊石鹼乳剤中に 30 ppm 加用する時は Pyrethrin は 1/2~1/3 でも標準除虫菊石鹼乳剤に略等しい殺虫効果を示す。ワタアブラムシに於て Pyrethrin 1/4 量加用の場合は標準量の Pyrethrin 稀釈液に比較し其の殺虫力が著しく劣る。これは第 1 報の Hinokinin の場合と同様に Pyrethrin に対する両アブラムシ間の抵抗力の差異によるは勿論であるが、又 Pyrethrin の含有量の不足によるものとも考へられる。尙又タマノコナフキアブラムシに於て Pyrethrin 1/3 量使用が標準より少し劣る殺虫効果を示す事より考へれば稀釈液に Egonol 30 ppm 加用の場合 Pyrethrin の 2/3 以上の節減は困難と思はれる。

実験 2. 加用 Egonol の増減量試験

前実験に於て Egonol の加用量は稀釈液に対し 30 ppm であつたが、此 Egonol の減量の可能性並に増量の必要性の有無に就て試験を行つて第 2 及 3 表の如き結果を得た。第 2 表の実験では Pyrethrin 量は稀釈液の 5 ppm とし、Egonol 加用量は 30~10 ppm とした。又第 3 表の実験では第 2 表の実験によつて Pyrethrin に対し抵抗性の強いアブラムシに対しては Egonol の加用量が 30 ppm では不充分であるといふ結果が得られたので更に Egonol の加用量を 40~70 ppm に増量して試験を行つた。

Table 2. Synergistic action of Egonol with Pyrethrin.

Test insects	Number of test insects in each section
<i>Pterochlorus japonicus</i> , Mats.	17~57
<i>Aphis laburni</i> , Kalténbach	100~240
<i>Aphis gossipii</i> , Glover	94~136

No.	Contents in test emulsion		Kill % after 24 hrs. (mean of twice)		
	Pyrethrin	Egonol	<i>P. japonicus</i>	<i>A. laburni</i>	<i>A. gossipii</i>
	ppm	ppm	%	%	%
1	5	—	48.7	38.5	39.6
2	5	30	58.8	59.0	68.5
3	5	20	64.5	42.8	65.9
4	5	10	55.7	26.9	64.0
5	15	—	63.6	73.5	81.0

Soap of 0.2% being added.

Table 3. Synergistic action of Egonol with Pyrethrin.

Test insects : *Aphis laburni*, Kaltentbach; *Myzus persicae*, Sulzer. Number of test insects in each section : 40~151 ; 115~164

No.	Contents in test emulsion		Kill % after 24 hrs	
	Pyrethrin	Egonol	<i>A. laburni</i> (mean of 3 times)	<i>M. persicae</i> (mean of twice)
	ppm	ppm	%	%
1	5	—	38.7	38.1
2	5	70	71.4	76.9
3	5	60	58.2	63.0
4	5	50	52.9	60.4
5	5	40	45.2	60.8
6	15	—	58.2	68.6

Soap of 0.2% being added

即ち稀釈液に Pyrethrin を標準量の 1/3 を用いた場合標準稀釈液に等しい殺虫効力を示すためには、タマノコナフキアブラムシ及クリオホアブラムシの如き Pyrethrin に比較的弱いアブラムシに対しては Egonol の加用量は 30 ppm で充分であるが、マメアブラムシ及モ、アカアブラムシの如き比較的強いアブラムシに対しては 60 ppm 加用する必要がある。

以上アブラムシ類に対する試験によつて Egonol が Pyrethrin に対し良好な共力効果を示し、除虫菊乳剤中に Egonol を 30~60 ppm 加用する時は Pyrethrin の含有量が 1/3 でも Pyrethrin 15 ppm を含有する標準除虫菊乳剤と略同一の殺虫効果を示す事が明かとなった。従つてアブラムシ類に関する限り Egonol の共力効果により除虫菊剤の消費が 1/3 に節減出来る事が予想される。

実験 3. Egonol と Hinokinin との Pyrethrin に対する Synergism の比較

Pyrethrin に対する Egonol の共力効果を先に著者が報告した Hinokinin のそれと比較する爲除虫菊石鹸乳剤に両剤を加用し、モ、アカアブラムシに対する殺虫試験を行ひ第 4 表の如き結果を得た。

即ちモ、アカアブラムシに於ては Pyrethrin に対する Egonol の共力効果は Hinokinin のそれより劣り Hinokinin の約 2/5 に相当する。此の様な阿化合物間に於ける共力効果の甚だしい差異は活性強化作用を有する Methyleneedioxyphenyl group の数の差或は ω -Oxy-n-propyl 側鎖を有する 7-Methoxycumaron 枝の影響によるものか或は 1-Asarinin と Hinokinin と

Table 4. Comparison of Synergistic action of Egonol and Hinokinin with Pyrethrin.

Test insect : *Myzus persicae*, Sulzer.

Number of test insects in each section : 85~150

No.	Contents in test emulsion			Kill % after 24 hrs. (mean of twice)
	Pyrethrin	Egonol	Hinokinin	
	ppm	ppm	ppm	%
1	5	—	—	36.1
2	5	30	—	56.8
3	5	—	30	76.8
4	—	30	—	7.2
5	—	—	30	5.1
6	—	—	—	4.0
7	—	—	—	0.5

No. 6 indicates the treatment with soap solution; No. 7 indicates non treatment; soap of 0.2% being added.

に於ける場合の如く其の乳化性の良否並に其の乳剤の安定性の相違によるものとも考へられるが果して何れの原因によるかは将来の研究に俟ち度い。

IV. Pyrethrin に対するエゴ油の共力効果試験

以上の試験により Egonol が Pyrethrin に対し共力効果を示す事が明かとなつたが Egonol は岡田、辻本両氏³⁾及著者の研究によればエゴ油中に約 5~6% 主として脂肪酸のエステルの形態にて含有されて居り、当然エゴ油も Egonol と同様の効果を有する事が予想されるが、其の量的関係及び脂肪酸エステル形成による共力効果への影響に就ては明かでない。此の点を明かにする爲、Egonol の場合と同様の方法で試験し第 5 表の如き結果を得た。尙此の場合エゴ油は温アルコールに容易に溶解し、之を石鹸液に注加する時は容易に安定な乳剤を得る事が出来た。

実験 4.

Table 5. Synergistic action of Ego seed oil with Pyrethrin.

Test insects : *Brevicoryne brassicae*, L.; *Aphis gossipii*, Glover. Number of test insects in

each section ; 100~130 ; 85~125

No.	Contents in test emulsion			Kill % after 24 hrs. (mean of twice)	
	Pyrethrin	Ego seed oil	Egonol	<i>B. brassicae</i>	<i>A. gossypii</i>
	ppm	ppm	ppm	%	%
1	5	600	—	83.9	75.6
2	5	—	—	65.2	51.2
3	—	600	—	29.2	10.7
4	5	—	30	83.1	73.1
5	15	—	—	84.3	75.6
6	—	—	—	25.7	3.8

) soap of 0.2 % being added.

即ちエゴ油のみでも Pyrethrin に対し共力効果を示し、エゴ油 20 部の効果は Egonol の 1 部のそれに匹敵する。エゴ油中の Egonol の含量は 5~6 % であり、20 部のエゴ油中の Egonol は約 1 部であるからエゴ油中の Egonol 以外の諸成分は Pyrethrin に対して拮抗作用並に共力作用を示さず、又 Egonol 分子中の ω -Oxy-n-propyl 基のエステル化は Egonol の Pyrethrin に対する共力効果に殆んど影響を與へないものと思はれる。結局稀釈液中に Egonol の 20 倍量に相当するエゴ油を加用すれば Egonol 単独と略同程度の共力効果を示すのである。米國で Pyrethrin に対する共力剤として胡麻油がよく用ひられてゐるが、其の有効成分である Sesamin の含量は約 1 % に過ぎず、エゴ油中の Egonol 含量に比すれば遙かに少ない。此処で食料油として貴重な胡麻油の代りに未利用資源から得られる我が國特産のエゴ油が使用出来れば洵に興味ある事と思はれる。

V. エゴ油と胡麻油の Pyrethrin に対する共力効果の比較

前実験により胡麻油の代りにエゴ油が Pyrethrin の共力剤として使用出来る事が明かとなつたので Pyrethrin に対するエゴ油と胡麻油との共力効果の比較を試みた。胡麻油は岐阜縣産白胡麻種子よりエーテル抽出で得たものである。最初両者を Pyrethrin 5 ppm を含む稀釈液に対して各等量の 600 ppm を加用して殺虫試験を行つたところ、マメアブラムシに対し前者の死虫率は 79.9 % 後者のそれは 45.1 % (各 2 回平均) を示し、エゴ油が胡麻油に比し Pyrethrin に対し遙かに強い共力効果を有する事が明かとなつたので更に稀釈液に対するエゴ油対胡麻油加用量の比率を 1:2, 1:3 (第 6 表) 及 1:2.5~1.4 (第 7 表) とし試験し第 6 及 7 表の如き結果を得た。

即ちマメアブラムシに於てはエゴ油は Pyrethrin に対し胡麻油の約 2.5 倍の共力効果を示す。此の比率は胡麻油の Sesamin の含量 (約 1 %) とエゴ油中の Egonol の含量 (5~6 %) との比並に Haller 等⁴⁾ による

イヘバイに於ける Sesamin 対 Asarinin, 著者⁵⁾ によるアブラムシに於ける Asarinin 対 Hinokinin 及び Hinokinin 対 Egonol の Pyrethrin に対する各共力効果の比較試験から計算上予想せらるゝ比率に略々一致する。(但此の際イヘバイ並にアブラムシ間に於ての共力剤に対する感受性の差異に就ては明かでないのもこれは考慮外とした。

実 験 5.

Table 6. Comparison of Synergistic action of Ego seed oil and Sesame oil with Pyrethrin.

Test insect : *Aphis laburni*, Kalténbach

Number of test insect in each section : 89~161

No.	Contents in test emulsion			Kill % after 24 hrs. (mean of twice)
	Pyrethrin	Ego seed oil	Sesame oil	
	ppm	ppm	ppm	%
1	5	600	—	68.1
2	5	400	—	63.3
3	5	—	1200	66.5
4	—	600	—	8.5
5	—	400	—	7.3
6	—	—	1200	11.8
7	5	—	—	44.3

) soap of 0.2 % being added.

Table 7. Comparison of Synergistic action of Ego seed oil and Sesame oil with Pyrethrin.

Test insect : *Aphis laburni*, Kalténbach

Number of test insect in each section : 110~187

No.	Contents in test emulsion			Kill % after 24 hrs. (mean of twice)
	Pyrethrin	Ego seed oil	Sesame oil	
	ppm	ppm	ppm	%
1	5	700	—	88.5
2	5	600	—	79.3
3	5	500	—	79.9
4	5	400	—	73.5
5	5	—	1000	74.2
6	5	—	—	43.7

) soap of 0.2 % being added.

VI. エゴ油石鹼の Pyrethrin に対する共力効果試験

以上試験により Pyrethrin に対しエゴ油が良好な共力剤として働く事が明かとなつたから更にエゴ油を

以て製造した石鹸が共力効果を示すや否やに就て試験を行つた。試験用のエゴ油石鹸は牛脂80%エゴ油20%を原料とし焚込法により製造した普通石鹸で水分含量は30%、対油脂原料得量は104.5%であり、対称として用いた普通石鹸は牛脂80%椰子油20%を原料としエゴ油石鹸の場合と同様操作にて製造したもので水分含量30%、対油脂得量は165.0%であつた。此の両石鹸を5ppmのPyrethrinを含有する除虫菊乳剤中に展着剤として各0.4%加用した除虫菊石鹸乳剤のモ、アブラムシに対する殺虫効果を比較したところ、普通石鹸加用除虫菊乳剤の死虫率は40.8%であるのにエゴ油石鹸加用のそれは56.3% (各2回平均)を示し、エゴ油石鹸はPyrethrinに対し明かに共力効果を示すのが観察された。併し此の場合モ、アカアブラムシは比較的Pyrethrinに対し強い種類であるから稀釈液に対するPyrethrinの使用量は猶不充分の如く考へられたから、エゴ油石鹸量は0.4%とし、Pyrethrin量を増量して標準除虫菊石鹸乳剤の殺虫力と比較し第8表の如き結果を得た。

実験6.

Table 8. Synergistic action of Ego seed oil soap with Pyrethrin.

Test insect : *Myzus persicae*, Sulzer

Number of test insect in each section : 95~143

No.	Contents in test emulsion			Kill % after 24 hrs. (mean of 4 times)
	Pyrethrin ppm	Ego seed oil soap %	Ordinary soap %	
1	7.5	0.4	—	48.5
2	9.0	0.4	—	55.7
3	10.5	0.4	—	62.6
4	12.0	0.4	—	67.4
5	15.0	—	0.4	58.1

即ちエゴ油を以て製造した石鹸を除虫菊乳剤中に展着剤として0.4%加用する時はPyrethrinの使用量を30~40%節減しても標準量の除虫菊乳剤に等しい殺虫効果を示す。実験2に於ける如くモ、アカアブラムシではPyrethrinを稀釈液の5ppm用ひた場合標準稀釈液に等しい殺虫効果を求める爲にはEgonolの60ppmを加用する事が必要であるけれども、本実験に於てエゴ油石鹸の0.4%を加用した稀釈液中にはEgonolが約30ppm含有されてゐる計算となるから、其のPyrethrinに対する共力効果は60ppmの場合の1/2と予想せられたのであるが、実際に観察したPyrethrinの節減率30~40%はEgonol 60ppm加用の場合の節減率67%の約1/2となり予想と合致し、エゴ油及エゴノール脂肪酸エステルは石鹸としての適用により含有EgonolのPyrethrinに対す

る共力効果は障害されないものと思はれる。尙モ、アカアブラムシは前述の如くPyrethrinに対して比較的抵抗力の強い種類であるから、これより弱い種類のアブラムシにエゴ油石鹸を適用した場合は更にこれ以上のPyrethrinの節減が可能であり、又石鹸原料にエゴ油の仕込比率を20%より増加する事によりPyrethrinへの共力効果も増強し得るものと予想せられる。

総括

1. EgonolのPyrethrinに対する共力効果に就て各種のアブラムシの殺虫試験を行ひ、EgonolはPyrethrinに対し共力効果を示しPyrethrinを除虫菊石鹸乳剤として適用した場合、稀釈液中にEgonolが30~60ppm存在する限りPyrethrin含量が標準量の1/3である5ppmでも標準稀釈液と略等しい殺虫効果を示すのを認めた。これによりアブラムシ類に關する限り除虫菊剤の消費が1/3に節減し得る事となる。
2. モ、アカアブラムシに於てはPyrethrinに対するEgonolの共力効果はHinokininの約2/5である。
3. エゴ油も亦Egonolと同様Pyrethrinに対して共力効果があり、除虫菊石鹸乳剤中にEgonolの量の約20倍量に相当するエゴ油を加用すれば、タマノコナフキアブラムシ及ワタアブラムシに於てはEgonol單用の場合と略同程度の共力効果を示す。
4. マメアブラムシに於てはPyrethrinに対するエゴ油の共力効果は胡麻油のその約2.5倍である。
5. 原料油脂中エゴ油を20%用ひて製造した石鹸を除虫菊乳剤中に展着剤として0.4%加用する時はPyrethrinに対し共力効果を示し、モ、アカアブラムシに於ける試験ではPyrethrinの使用量を30~40%節減しても標準量のそれに等しい殺虫効果を示す。

本研究を行ふに當つて終始御鞭撻を賜つた本学高橋梯藏博士、貴重なEgonol及エゴ油を惠與せられた東京文理科大学川合眞一博士及び互應化学研究所芝孝氏及びアブラムシの鑑定を賜つた資源科学研究所高橋良一博士に夫々厚く感謝する。

文 献

- 1) 松原弘道：防虫科学，15，21 (1950)
- 2) 川合眞一等：日本化学会誌，60，276 (1939)
- 3) 岡田春吉：薬学雑誌，35，657 (1915)
辻 満 丸：東京工業試験所報告，24，33 (1929)
- 4) Haller et al : J. Org. Chem., 7, 185 (1942)
- 5) 松原弘道：防虫科学，15，21 (1950)

Resume

On the synergistic action of egonol and oil of Ego seed (*Styrax japonicum*, Sieb. et Zucc.) with pyrethrin, the author obtained the following results

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.