

wissenschaften 27, 756 (1939)

6) G. E. McCasland u. E. C. Horswill. J. Amer. chem. Soc. 75, 4020 (1953)

7) G. E. McCasland u. J. M. Reeves, J. Amer. chem. Soc. 77, 1812 (1955)

8) Privatmitteilung vom 6. August 1956

9) Th. Posternak u. H. Friedli, Helv. chim. Acta 36, 251 (1953)

Résumé

Von Inositen ausgehend haben kürzlich G. E. McCasland und Mitarbb.^{6,7} Kondurit-B (IX) und -C(XIV), S. J. Angyal⁸ Kondurit-D (XVI) und den optisch aktiven Kondurit-E (X) hergestellt. Während diese Forscher für die Darstellung der Kondurite stets von Inositen ausgingen, haben wir hier die vier Stereoisomeren des Kondurits aus unserem Benzolglykol¹¹ (*trans*-5, 6-Dihydroxycyclohexadien-(1, 3)) (I) dargestellt, unter ihnen auch den natürlichen Kondurit-A (VIII), der 1908 zuerst von K. Kubler⁹ aufgefunden und doch bisher noch nicht synthetisch gewonnen wurde.

Benzolglykol-diacetat (II) lieferte bei der Behandlung mit perbenzoesäure eine ölige Substanz, das ein Gemisch von 1, 2-Epoxyd (III) und 1, 4-Epoxyd (IV) ist und durch Hydrolyse und nachfolgende Acetylierung ein Gemisch von kristallinischem und öligem Tetraacetat der Kondurite lieferte.

Das kristallinische Tetraacetat vom Schmp.

152, 5-153° (VII) gab bei der Ammonolyse das neue Isomere X vom Schmp. 179-180°, das bei der katalytische Hydrierung in das Tetrahydroxycyclohexan vom Schmp. 209-210° (XI) übergeht. Diese Stoff wandelte sich an der Luft unter Aufnahme von 2 Moll. Wasser in Prismen von Schmp. 79-81° um. XI ist identisch mit dem von Th. Posternak und H. Friedli⁹ erhaltenen "Cyclohexantetrol-1, 2/3, 4; daraus ergibt sich für das neue Isomere (X), das wir Kondurit-E nennen, die Konstellation $\overline{HH}aeaa$.

Das nach Abtrennung der Kristalle erhaltene Öl wurde nach Destillation und nachfolgendem Ammonolyse durch Chromatographie in zwei Fraktionen getrennt. Die leicht eluierbare Substanz ergab Kondurit-A vom Schmp. 140-141° (VIII), der mit dem natürlichen Kondurit keine Schmelzpunktniedrigung zeigte. Die fester adsorbierte Substanz gab auch einen stereoisomeren Kondurit vom Schmp. 199-200° (IX), der mit dem von G. E. McCasland⁶ hergestellten Kondurit-B identisch war.

Bei Einwirkung von Silberchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd lieferte Benzolglykol (I) einen Sirup, der der Acetylierung und nachfolgendem Ammonolyse zu einem stereoisomeren Kondurit vom Schmp. 148-149° (XIV), der mit dem G. E. McCasland dargestellten Kondurit-C identisch war.

The Preparation and Insecticidal Activity of Some Aryl Benzenesulphonate. Kaoru OHTA (Laboratory of Food, Kyoto Women's University, Kyoto). Received Apr. 30, 1957. *Botyu-Kagaku* 22, 251, 1957 (with English résumé, 255)

45. 芳香族ベンゼンサルホネートの合成とその殺虫効力* 太田 馨 (京都女子大学 食品学教室)

32. 4. 30. 受理

Polychlorophenyl benzenesulphonate, Nitrophenyl benzenesulphonate. その他二三の芳香族ベンゼンサルホネート等数種を合成し、ミカンノアカダニの成虫及び卵に対する殺ダニ、殺卵効力を検討した結果かなり良い効果を示し、殺ダニ効力は 2, 3, 4, 6-tetrachlorophenyl benzenesulphonate が最高を示し、殺卵作用は p-nitrophenyl benzenesulphonate が最上であつたが何れも *Ovo-tran* にはややおよばなかつた。

芳香族ベンゼンサルホネート系化合物中には殺虫効力、特に強力な殺ダニ、殺卵作用を有するものがあることはよく知られている。すなわち、DDT の発見者 Müller⁷ 等が DDT 発見までの過程において、Polar-

rot 製造時の副産物である toluene sulphochloride が強力な殺虫効力を示すことを知り、各種 sulphonate を合成し、その殺虫効力を調べ、脂肪族アルコールの sulphoester は弱い作用を示したが、芳香族サルホン誘導体は強力であり、特に 4-chlorophenyl 4-chlorobenzenesulphonate が優秀であることを報告してい

* 本報告の概要は昭和 32 年 4 月 11 日 日本農芸化学会大会 (東京) にて講演。

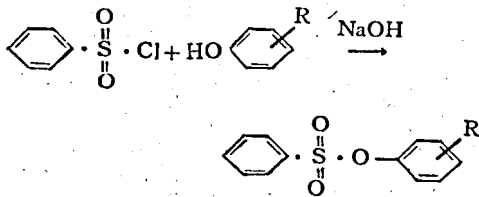
る。又 Kirby⁵⁾ 等も各種 chlorophenyl benzenesulphonate の殺卵作用を試験し、4-chlorophenyl 4-chlorobenzenesulphonate (Ovotran) が優秀な作用を示すことを述べている。その他 Kenaga⁴⁾ 等の報告もある。

しかし以上は何れも比較的低塩素化合物を主とするものであり、高塩素化フェニール、ニトロ・フェニールおよび他の芳香族ベンゼンサルホネートについては明らかでないので、著者は polychlorophenyl benzenesulphonate, nitrophenyl benzenesulphonate および二三の芳香族ベンゼンサルホネートを合成し、ミカンノアカダニの成虫、卵に対する殺ダニ、殺卵効力を検討した。

実験の部

I. 芳香族ベンゼンサルホネートの合成

芳香族ベンゼンサルホネートの合成に関しては多くの報告が見られるが Hinsberg³⁾ 法に準じて行つた。すなわち、下式の如く benzenesulphonic chloride 1 モルにフェノール類 1 モルを加え、更に 1 モルの苛性ソーダ稀薄溶液を加え、加温撹拌反応せしめる。Benzenesulphonic chloride の特有の香を認めなくなつた時反応をやめ、冷却後沈澱又は結晶する Sulphonate を分別し、乾燥後アルコールにて数回再結を繰返し精製した。



反応は殆ど定量的に行われ、粗結晶の収量は85~95%であつた。合成、精製した芳香族ベンゼンサルホネートを元素分析および融点測定した結果を計算値、文献値と共に表示すると第1表の通りであり、測定値は何れも計算値又は文献値とよく一致し該化合物であることを確認した。

Table 1. Results of the elementary analysis and measurement of the melting point.

2, 4, 6-trichlorophenol benzenesulphonate ⁶⁾			
$C_{12}H_7SO_3Cl_3$ (337.613)	found	C 42.77	H 2.25
Subst.	3.935mg	calcd.	C 42.69 H 2.10
m. p.		found	65° reported 66°
2, 3, 4, 6-tetrachlorophenyl benzenesulphonate			
$C_{12}H_6SO_3Cl_4$ (372.062)	found	C 38.37	H 1.69
Subst.	7.795mg	calcd.	C 38.74 H 1.62
m. p.		found	127° reported —

2, 3, 4, 5, 6-pentachlorophenyl benzenesulphonate
 $C_{12}H_5SO_3Cl_5$ (406.511) found C 35.44 H 1.39
 Subst. 7.076mg calcd. C 35.45 H 1.24
 m. p. found 155° reported —

2, 4-dinitrophenyl benzenesulphonate¹⁾
 $C_{12}H_8SO_7N_2$ (324.266) found C 44.68 H 2.57
 Subst. 5.819mg calcd. C 44.45 H 2.49
 m. p. found 118° reported 118°

2-nitrophenyl benzenesulphonate¹⁾
 $C_{12}H_9SO_5N$ (279.266) found C 51.49 H 3.32
 Subst. 5.768mg calcd. C 51.61 H 3.25
 m. p. found 65° reported 75°

4-nitrophenyl benzenesulphonate¹⁾
 $C_{12}H_9SO_5N$ (279.266) found C 51.59 H 3.43
 Subst. 5.699mg calcd. C 51.61 H 3.25
 m. p. found 83° reported 82°

α -naphthyl benzenesulphonate
 $C_{16}H_{12}SO_3$ (284.322) found C 67.84 H 4.27
 Subst. 5.477mg calcd. C 67.59 H 4.25
 m. p. found 115° reported —

β -naphthyl benzenesulphonate
 $C_{16}H_{12}SO_3$ (284.322) found C 67.73 H 4.46
 Subst. 4.425mg calcd. C 67.59 H 4.25
 m. p. found 105° reported 105-107°

4-diphenyl benzenesulphonate
 $C_{18}H_{14}SO_3$ (310.358) found C 69.50 H 4.62
 Subst. 5.054mg calcd. C 69.66 H 4.55
 m. p. found 101° reported —

II. 殺虫試験

a) アズキゾウムシ成虫に対する接触毒性試験

Ovotran は効力は弱いが接触の毒性を有する⁶⁾ことが報ぜられているので本試験を行つた。試験に用いた試料乳剤原液の組成は第2表の通りであり、試験方法は通常の浸漬法によつた。すなわち、供試乳剤原液をおのおの所定の濃度に稀釈し、その稀釈液 15cc 中に研究室にて累代飼育を行つたアズキゾウムシ *Callosobruchus chinensis* L. の羽化後 24 時間を経過したものの 50 個体前後を、液温 22° に 10 秒間浸漬処理し、後 3 寸シャーレに移し室温 28° に放置し、48 時間後の死虫数を集計し死虫率を算出した。試験は 8 回繰返し試験結果を表示すると第3表の通りである。

Table 2. Formulation of original emulsion.

Toxicant	10%
Toximul-500	9%
Carbon tetrachlorid (bp ca. 77°)	10%
Solvent naphtha (bp 130—143°)	71%

Table 3. Comparative effectiveness showing with per cent mortality of aryl benzenesulphonate against the adults of the azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L., in laboratory tests. Average of eight replications. The test materials were applied by the usual dipping method for 10 sec. at 22°. The treated insects were kept for 2 days at summer temperature 28°.

Material (Emulsion)	Concentration of toxicant (%)				No. of insects used
	0.1	0.05	0.025	0.0125	
$C_6H_5SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_3$	2.7	2.7	1.4	0.0	599
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6HCl_4$	3.6	2.1	0.0	0.0	400
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6Cl_5$	2.9	1.0	0.0	0.0	358
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$	5.6	0.0	0.0	0.0	400
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4(4-NO_2)$	4.8	2.3	1.0	0.0	404
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4(2-NO_2)$	7.9	1.9	1.0	0.0	408
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7(\alpha)$	8.0	4.4	2.3	0.0	264
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7(\beta)$	6.1	6.1	2.1	0.0	288
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{12}H_9$	4.0	3.9	2.0	0.0	274
Lindane	96.4	90.4	77.6	74.7	688
Control	0.0	0.0	0.0	0.0	290

Table 4. Acaricidal effectiveness of aryl benzenesulphonate against the adults of the citrus red mite, *Metatetranychus citri* McGregor, on the trifoliolate orange in laboratory tests. Average of two replications. The test materials were applied by the usual dipping method for 10 sec. at 25°. The treated mites were held for 1 day at summer temperature 22—25°. The percentages were corrected by Abbott's formula.

Material (Emulsion)	Concentration of toxicant (%)	Mortality (%)	No. of insects used
$C_6H_5SO_2 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_3$	0.05	55.4	76
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6HCl_4$	0.05	59.2	54
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6Cl_5$	0.05	48.6	72
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$	0.05	42.2	45
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4(4-NO_2)$	0.05	36.8	57
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4(2-NO_2)$	0.05	36.8	87
$C_6H_5SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7(\alpha)$	0.05	32.6	60
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7(\beta)$	0.05	34.2	63
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{12}H_9$	0.05	39.0	55
Ovotran	0.05	96.0	50
Control	—	0.0	131

以上の試験結果を考察すると、予想通り供試薬剤の接触的毒性はいずれも極めて弱かった。しかし詳細に見ると薬剤濃度 0.1% では nitrophenyl benzenesulphonate 類が polychlorophenyl benzenesulphonate 類よりやや効力が強い傾向を示し、濃度がうすくなるとその傾向は見られない。

b) ミカンノアカダニ成虫に対する殺ダニ試験

本試験に用いた乳剤原液の組成は第2表と同一であり、試験方法は通常の浸漬法によつた。すなわち、所定の濃度に稀釈した液温 25° の乳剤液の中へ、カラタチに発生したアカダニ *Metatetranychus citri* McGregor の成虫を葉と共に 10 秒間浸漬した後取出し、附着する過剰の薬液をふり落し、葉は給水および落下したアカダニの脱出を防ぐ目的で、水を満たしたシャ

Table 5. Ovicidal effectiveness of aryl benzenesulphonate against the eggs of the citrus red mite, *Metatetranychus citri* McGregor, on the trifoliolate orange in laboratory tests. The test materials were applied by the usual dipping method for 10 sec. at 25°. The treated eggs were held for 8 days at summer temperature 28-34°. The percentages were corrected by Abbott's formula.

Material(Emulsion)	Concentration of toxicant (%)	Initial counts egg (No.)	Egg hatched (No.)	Kill (%)
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_5Cl_3$	0.05	50	25	41.9
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_5Cl_4$	0.05	50	33	23.3
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_5Cl_5$	0.05	50	34	20.9
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_2$	0.05	50	33	23.3
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4(4-NO_2)$	0.05	50	22	48.8
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4(2-NO_2)$	0.05	50	30	30.2
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7(\alpha)$	0.05	50	28	34.9
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7(\beta)$	0.05	50	32	25.6
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_{12}H_9$	0.05	40	22	36.1
Ovotran	0.05	25	8	62.8
Control	0.05	50	43	0.0

ーレの中央にゴム板を用いて立て、室温 22—25° に 24 時間放置し調査した死虫数より死虫率を算出した。試験は各区につき各々 2 回行いその平均値を求めた。なお、対照区に若干の死虫率があらわれたので Abbott 式により補正した。補正した試験結果を表示すれば第 4 表の通りである。

以上の試験結果を考察すると、試料の殺ダニ効果は何れもかなり有効であり、polychlorophenyl benzenesulphonate 類が nitrophenyl benzenesulphonate 類よりやや強い傾向を示し、2,3,4,6-tetrachlorophenyl benzenesulphonate が最も有効であった。しかし市販の Ovotran にはやや及ばなかつた。

c) ミカンノアカダニ卵に対する殺卵試験

本試験に用いた乳剤原液の組成は第 2 表のものと同一であり、これを表の如く所定の濃度に稀釈し、通常の浸漬法によりカラタチに発生したミカンノアカダニ卵を 25° の稀釈液中に 10 秒間浸漬した。処理卵は室温 28—34° に 8 日間放置し孵化卵を調査し、これより殺卵率を算出した。対照区に若干の死卵があらわれたので Abbott 式により補正した。補正した試験結果を表示すると第 5 表の通りである。

以上の試験結果を考察すると、試料の殺卵効果もかなり、有効であり薬剤間には一定の傾向は見られず、何れも似た効力を示した。中でも 4-nitrophenyl benzenesulphonate が最も有効であった。しかし市販の Ovotran にはやや及ばなかつた。

要 約

1) 第 1 表に示した様な芳香族ベンゼンサルホネートを合成しその殺ダニ、殺卵効力を試験した。

2) アズキノウムシ成虫に対する浸漬法による接触毒性は極めて弱かつたが、nitrophenyl benzenesulphonate 類が polychlorophenyl benzenesulphonate 類よりやや強い傾向が見られた。

3) ミカンノアカダニ成虫に対する浸漬法による殺ダニ試験結果はかなりの効果を示し、polychlorophenyl benzenesulphonate 類が nitrophenyl benzenesulphonate 類よりやや強い傾向を見、その中 2,3,4,6-tetrachlorophenyl benzenesulphonate が最も有効であつた。しかし市販の Ovotran にはやや及ばなかつた。

4) ミカンノアカダニ卵に対する浸漬法による殺卵試験結果もかなりの効果を示したが、薬剤間には一定の傾向は見られず、4-nitrophenyl benzenesulphonate が最も有効であつた。しかし Ovotran にはやや及ばなかつた。

終りに本研究に当り、終始御指導を賜つた京都大学農学部井上吉之教授、元素分析をお願いした同三井哲夫教授、殺虫試験をお願いした三共株式会社高峰研究所池田安之助氏に夫々深く謝意を表する。

文 献

- 1) Georgescu, M.; Bull. Soc. chim. Fr. 8, 673 (1892).
- 2) Georgescu, M.; Ber. 24, 416 (1891).
- 3) Hinsberg, O.; Ber. 23, 2963 (1890).
- 4) Kenaga, E. and R. Hummer; J. Econ. Entomol., 42, 996 (1949).
- 5) Kirby, A., R. P. Tew; Nature, 171, 479 (1953).

- 6) Kirby, A. and Wk. Read; J. Sci. Food Agr., 5, 327 (1945).
 7) Luger, P., H. Martin and P. Muller; Helv. Chim. Acta., 27, 892 (1944).
 8) Minovici; Bull. Soc. chim. Fr. 2, 131 (1889).
 9) Slagh, H. and E. Britton; J. Am. Chem. Soc. 72, 2808 (1950).

Résumé

Several aryl benzenesulphonates listed in the table 1 were prepared by the Hinsberg's method

with slight variations and their acaricidal and ovicidal activities against the adults and eggs of the citrus red mite, *Metatetranychus citri* McGregor, on the trifoliate orange, were tested by the usual dipping method in laboratory tests.

The results showed fair toxicity, among them, 2,3,4,6-tetrachlorophenyl benzenesulphonate was the heighest activity as the acaricides and 4-nitrophenyl benzenesulphonate was the best activity as the ovicides but they were slightly low of ovotran as showing the table 4-5.

On the Number of Larval Moults in the "Noheji" Race of the Gypsy Moth, *Lymantria dispar* L. Problems on the Breeding of Insects for Biological Assay of Insecticides. XVIII. Sumio NAGASAWA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Ohsaka). Received May 3, 1957. *Botyu-Kagaku*, 22, 255, 259, 1957, (with English résumé, 259).

46. 野辺地系マイマイガの幼虫期における脱皮回数について 殺虫剤の生物試験用昆虫の飼育にかんする諸問題 第18報 長沢純夫 (京都大学 化学研究所 武居研究室) 32. 5. 3 受理

野辺地系マイマイガの幼虫を個体別に飼育して、雌は5~7回、雄は5~6回の脱皮をくりかえすことをたしかめた。頭蓋の脱皮殻についてあわせて令期間の成長様相を検討し、いずれも3令を境にして、おむねふたつのことなつた直線関係をしめすこと、頭幅の測定値から令期を判定することとは3令までは可能であるが、それ以後は不明確となることをあきらかにした。

マイマイガの幼虫期における脱皮回数については、先に筆者¹⁾は高槻系のそれについて、雌は6または7回、雄は5または6回の脱皮をくりかえすことを報告し、この結果は Goldschmidt²⁾ によつて記されたところにくらべて、大体雌雄共に1あるいは2回多い事をのべたが、これは高槻系のものがとくにこうした脱皮回数の多い系統であるか否かはわからなかつた。本文においては青森県野辺地系のそれについてえられた結果をしるし、マイマイガの幼虫期における脱皮回数の変異にかんする1資料を提供するとともに、令期間の成長様式を検討、頭幅による令期判定の可能性を考察することとする。

本文に入るにさきだち、野辺地系マイマイガの卵塊を御送付戴いた弘前大学文理学部斎藤和夫氏、ならびに飼育の仕事に助力せられ、数値の計算に御尽力いただいた柴田砂子嬢に深謝の意を表する次第である。

材料および方法

ここで測定をおこなつた材料は、1956年初春、青森県野辺地において採集された1卵塊に出発するもので、4月17日に孵化した幼虫を1匹ずつ、直径3.0cm、深さ1.5cmのペトリシャーレにいれて3令まで、それ以後は直径9.0cm、深さ2.0cmのペトリシャーレにいれて、温度25°、関係湿度89%の環境条件下に

おいてケヤキの葉を与えて飼育した。そして幼虫が成長して脱皮を行うごとに、その頭蓋の脱皮殻を個体別に集め、その数によつて脱皮回数を決定、羽化した成虫によつて性をたしかめ、さらにそれらの頭幅を投影拡大装置によつて測定し、成長様式考察の基礎数値とした。

結果と考察

個体別飼育の方法によつて、全発育期間の飼育に成功し、羽化した成虫によつて雌雄を決定することができたのは、100匹中61匹で、幼虫期の脱皮回数と性によつてわけると、5回脱皮雌5匹、6回脱皮雌18匹、7回脱皮雌3匹、5回脱皮雄30匹、および6回脱皮雄5匹であつた。頭蓋の脱皮殻について測定した結果を表示すると第1表のごとくである。

1. 脱皮回数: マイマイガの幼虫期における脱皮回数に関する Goldschmidt²⁾の研究は、「両性共に4乃至5回の脱皮をおこない、typically には、(1)両性共に4回、(2)両性共に5回、(3)雄4、雌5回、(4)雄4回、雌4または5回、(5)雌5回、雄4または5回の系統が存在するが、これらはあきらかに地方的な系統として発見される」と結論されている。筆者が本報告にもちいた材料の採集された野辺地は、Goldschmidtのマイマイガに関する地域の分類からいえば北日本地区に属し