

Di-, Tricamphorylarsinic Acid および Dicamphorylphosphinic Acid の
殺虫・殺菌効力について (樟脳誘導体の殺虫効力に関する研究 第8報)*

太 田 馨**

ま え が き

含ヒ素化合物中には植物防疫用殺虫剤および殺菌剤として重要なものが多い。無機化合物としてはヒ酸鉛、ヒ酸石灰を初めとする一群の中毒性殺虫剤がヒ素剤として広く利用されており、殺菌剤としては亜ヒ酸1カルシウムがリンゴの花腐病(*Sclerotinia mali*),

アズノ菌核病 (*S. laxa*) の休眠期撒布剤として使用されており、またメタ亜ヒ酸亜鉛、亜ヒ酸アンモニウム銅等が木材防腐に、メタ亜ヒ酸ナトリウム、ヒ酸2水素カリウムが皮革防腐に利用されている。

一方有機含ヒ素化合物中には従来から殺虫剤、殺菌剤として重要なものは少く、一時利用されたことがあるうち主なものをあげると第1表の通りである。

Table 1. Organic Arsenicals.

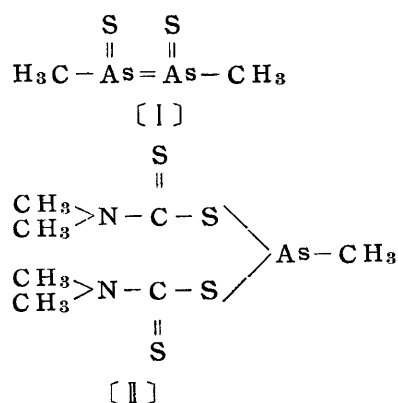
Compound	Formula.	Use
Copper-acetoarsenite (Paris Green)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	Insecticide, Fungicide
Arsaniline acid	$\text{P-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}_3\text{H}_2$	Stomach poison for the grasshopper
Diphenyl arsenious acid	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HASO}_3$	Insecticide for the white ant

しかし最近に至り Hsing がコクヌストモドキに対して、2-amino-1-naphthalene arsenic acid が殺虫効力のあることを報告し、その後 Kary は arseno methane As-1, 2 disulfide (Compound A 42) [I] が極めてすぐれた効力を有することを発表した。またイネモンガレ病にすぐれた防除効果を示す TUZ は第2表の如き組成のものであるが、

Table 2. Formulation of TUZ

- Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD) 40%
- Methylarsine bis-dimethyl dithiocarbamate (Urbacid) [II] 20%
- Zinc dimethyl dithiocarbamate (Ziram) 20%

TUZ 効力の主体はヒ素化合物であると考えられており、また Guillian et al はこのヒ素化合物は強い植物体内への滲透力をもつていると述べている。



かように有機含ヒ素化合物中にも強い殺虫力、殺菌力を有するものが発見される様になり、有機含ヒ素化合物に関しても再検討される傾向が見られる。著者は樟脳誘導体の殺虫、殺菌効力を検討するに際し、樟脳ナトリウムと三塩化ヒ素との縮合物を加水分解して di-, tricamphorylarsinic acid を合成し、また関

* On the Insecticidal and Fungicidal Effect of Di-, Tricamphorylarsinic Acid and Dicamphorylphosphinic Acid. (Studies on the Insecticidal Effect of Camphor Derivatives. VIII, Kaoru OHTA)

** 本学助教授

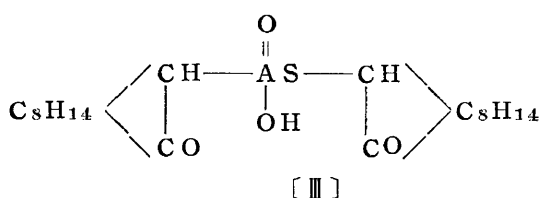
聯化合物として樟腦ナトリウムと三塩化リンとより dicamphorylphosphinic acid を得、夫々のアズキゾウムシ成虫に対する浸漬法による殺虫試験およびイネゴマハガレ病菌分生胞子に対する発芽抑制試験を行ったがその効力は何れも強いものではなかつた。ここにその結果につき報告する次第である。

実験の部

1). Dicamphorylarsinic acid の合成⁴⁻⁵⁾

75gの樟腦を200ccの温トルエンに溶かし、7.5gの金属ナトリウムを加えて sodium camphor を合成し、沈澱せる sodium camphor を新しい乾燥トルエン200ccに懸濁し、38gの3塩化ヒ素を2倍量のトルエンで稀釈したものを徐々に攪拌冷却しながら添加する。後反応物を漸時加温して反応完結せしむ。最初反応物は粘性を増し次第に深紅色を呈する。さらに反応せしめるとまた次第に色は褪せし粘性も少くなり、終に黄色の液となり塩化ナトリウムの白沈が見られる様になる。1時間放置後反応物を湯浴上で温め、水中に注ぎ、温稀酸性ソーダ溶液で抽出する。抽出液は冷却後稀塩酸で酸性にすると淡黄褐色の沈澱を生ずる。収量は使用樟腦の約10%であつた。

粗結晶をベンゼンより再結すれば殆ど無色の結晶を得。さらにアルコールより再結すると無色プリズム状の dicamphorylarsinic acid [III] を得。分解温度 264° (文献値266°)。



元素分析の結果は次の通りである。

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{As}$ (409.96) Found C 57.91 H 7.85
Calcd. C 58.53 H 7.56

またフェノールフタレインを指示薬としてベンゼンに溶かし振りながらN/20-NaOHで滴定し、

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2 \cdot \text{AsO} \cdot \text{OH}$ としてのNaOH所要量測定の結果は次の通りである。

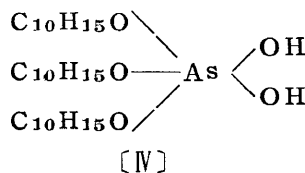
Subst. 1.3864g Found 0.1347g NaOH
Calcd. 0.1354g NaOH

2). Tricamphorylarsinic acid [IV] の合成⁷⁾

上述 dicamphorylarsinic acid 合成時のベンゼン液より再結晶を分離せる母液を蒸発乾固し、之を稀苛性ソーダ液に溶かし脱色濃縮し、濾過した濾液を酸性とすれば粘性沈澱を得。さらにアルカリおよびベンゼ

ン処理をし酸性とするも結晶は得られず、淡黄色固体を得るに過ぎない。

軟化点 測定値 105° 文献値 110°
分解点 測定値 123° 文献値 130°



元素分析の結果は次の通りである。

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_5\text{As}$ (561.96)
Found C 63.62 H 8.03
Calcd. C 64.05 H 8.36

軟化点、元素分析測定結果より本化合物は純粋とは思われず、不純分を含むが文献より tricamphorylarsinic acid であると思われる。

3). Dicamphorylphosphinic acid [V] の合成

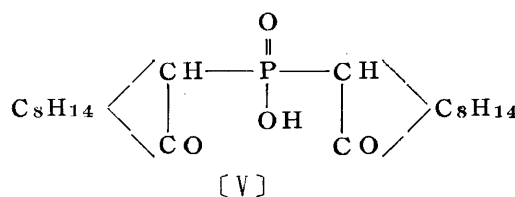
75g樟腦と7.5g金属ナトリウムを用い前項同様 sodium camphor を合成し、これを乾燥トルエン200ccに懸濁し、2倍量のトルエンで稀釈した29gの三塩化リンを徐々に攪拌しながら添加する。淡黄色の反応物を徐々に加温すると粘調となり、再び粘性は少くなる。1時間後反応物を30分間加温し1夜室温に放置する。30ccの水を加え振盪、白濁の水溶液部を分離し、トルエン層は2N-NaOH溶液で抽出し、アルカリ抽出液は2N-HCl溶液で酸性化する。淡赤褐色の沈澱した粗 dicamphorylphosphinic acid は粘調な油状物である。

Dicamphorylphosphinic acid は dicamphorylarsinic acidほど結晶し難く、文献によれば light petroleum添加のアルコールからは結晶化が容易であると記しているが、著者は同法により再々再晶化を試みたがついに結晶状には得られなかつた。

分解点 275° 文献値 283°

元素分析の結果は次の通りである。

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$ (366.02) Found C 65.15 H 8.07
Calcd. C 65.67 H 8.56



フェノールフタレインを指示薬としてベンゼンに溶解したものを N/20-NaOH で滴定し所要量を算出した結果は次の通りである。

Subst. 1.8042g Found 0.1922g NaOH
Calcd. 0.1972g NaOH

4). 殺虫試験

供試試料：前述の通り合成した di, tricamphoryl arsinic acid 及び dicamphorylphosphinic acid の各ナトリウム塩。

供試昆虫：三共株式会社野洲川工場昆虫室に累代飼

育したアズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis* L.) の羽化後24時間を経過した健全なもの。

試験方法：通常の浸漬法によつた。すなわち、所定濃度に稀釈した供試試料液25cc中に供試昆虫50個体前後を、液温20°に10秒間浸漬処理した後3寸シャーレに移し、28°孵卵器中に放置して48時間後の死虫数を集計し、これより死虫率を算出した。試験は6回繰返しその平均を表示すると第3表の通りである。

Table 3. Comparative effectiveness showing with mortality per cent of di-, tricamphoryl arsinic acid and dicamphorylphosphinic acid against the adults of the azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L., in laboratory tests. Average of six repetitions. Test materials were applied by the usual dipping method for 10 sec. at 20°. The treated insects were kept at 28° for 48 hours.

Material (Na salt solu.)	Concentration of toxicant (%)					Nos. of insects used
	0.2	0.1	0.05	0.025	0.0125	
Dicamphorylarsinic acid	12.7	4.0	0.0	0.0	0.0	341
Tricamphorylarsinic acid	10.8	4.1	0.0	0.0	0.0	326
Dicamphorylphosphinic acid	4.0	2.7	0.0	0.0	0.0	298
γ-BHC	100.0	98.2	92.1	86.4	78.7	336
Control	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	262

5) 殺菌試験

供試試料：前項殺虫試験に用いたものと同一試料。

試験方法：京都大学農学部植物病理学研究室保存のイネゴマガレ病菌 (*Ophiobolus miyabeanus*) 13号菌の孢子発芽抑制を試験した。Czapek 寒天培地で28°, 10日間培養して形成せしめた分生孢子を所定濃度に調整した供試試料の溶液に懸濁せしめ、清浄なスライドグラス3枚に噴霧し直ちに湿室にした肉池シャーレに納め、28°で培養し24時間後の発芽率を顕微鏡下に測

定した。調査孢子数はスライドグラス毎に200以上を、1濃度につき600以上をとつた。この結果えた発芽率より補正発芽率を算出し、プロビットに変換すれば第4表および第1図の通りであり、更に簡易検定法でLD₅₀を求めた結果 dicamphorylarsinic acid は 246.6mg/100cc, tricamphorylarsinic acid は 135.5mg/100cc, dicamphorylphosphinic acid は 116.2mg/100cc であつた。

要 約

- 樟脳含ヒ素化合物, 樟脳含燐化合物として di-, tricamphorylarsinic acid および dicamphorylphosphinic acid を合成し, その殺虫試験および殺菌試験を行つた。
- アズキゾウムシ成虫に対する浸漬法による殺虫試験の結果は何れも弱いものであり, 試料相

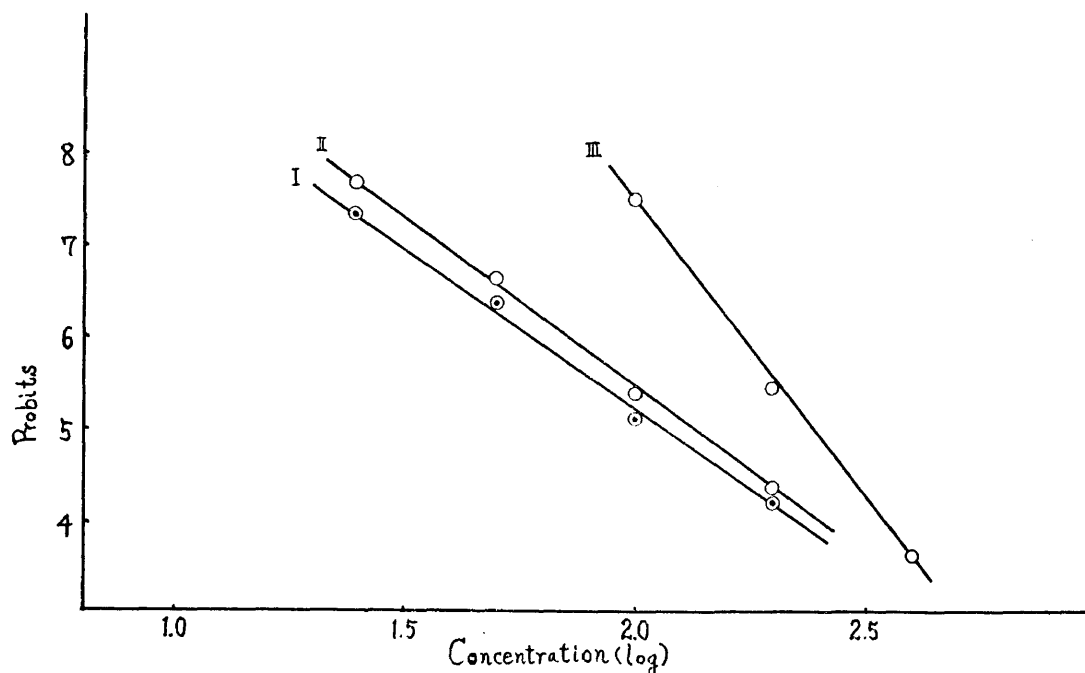
互間に大なる差は見られなかつた。

- イネゴマガレ病菌分生孢子に対する発芽抑制試験の結果も強いものではなく, 夫々のLD₅₀は dicamphorylarsinic acid 243.6 mg/100cc, tricamphorylarsinic acid 135.5 mg/100cc, dicamphorylphosphinic acid 116.2mg/100cc であつた。

Table 4. Fungicidal tests with di-, tricamphorylarsinic acid and dicamphorylphosphinic acid against the germination of the conidia of *Ophiobolus miyabeanus*.

Compound	Concn. mg/100cc	Percent of germination	Correct per- cent of germination	Probits	Concn. log.	LD ₅₀ mg/100cc
Dicamphoryl-arsinic acid	400	9.1	9.2	3.6715	2.60206	246.6
	200	67.8	68.2	5.4733	2.30103	
	100	98.8	99.4	7.5121	2.00000	
	50	99.5	100.0		1.69897	
	25	—			1.39794	
Tricamphoryl-arsinic acid	200	26.1	26.2	4.3628		135.5
	100	65.2	65.6	5.4016		
	50	94.9	95.4	6.6849		
	25	99.1	99.6	7.6521		
Dicamphoryl-phosphinic acid	200	22.3	22.4	4.2412		116.2
	100	54.7	55.0	5.1257		
	50	91.3	91.7	6.3852		
	25	98.5	99.0	7.3263		

Fig. 1. Fungicidal activity against the germination of the conidia of *Ophiobolus miyabeanus*, I : Dicamphorylphosphinic acid, II : Tricamphorylarsinic acid, III : Dicamphorylarsinic acid.



文 献

1) Kary R. M., T. Riedeburg: Agr. Chemicals, 7, NO. 4, 52, 131, 133 (1952)

2) 高坂淳爾: 農業研究3(2),1 (昭31)

3) Guillian C., A. Soenen: Höfchen-Briefe VIII(3), 113~149 (1955)

4) Morgan G. T., F. M. G. Micklethwait: J. C. S. 93, 2144 (1908)

5) Michaelis A., J. Rabinerson: Ann., 270, 139 (1892)

6) M.O. Forster: J.C.S.79, 987 (1901)

7) Morgan G.T., F.M.G. Micklethwait: J.C.S.95, 1476 (1909)

8) Morgan, G. T., W. R. Moore: J.C.S. 97, 1697 (1910)