天然産の殺虫剤共力剤に就いて*

山下 恭 平 (東京大学農学部農芸化学科)

緒 言

ある種の殺虫剤は他の補助剤と併用した場合にその効果が著しく増強される。かかる補助剤はそれ自身では殺虫力が非常に少いか、又は全く効力がない。このような目的に用いられる薬剤を共力剤 (synergist) 又は効力増強剤、相乗剤などと称する。

共力剤の最も顕著な例は殺虫剤、特に除虫菊系の農薬に併用されるもので、piperonyl butoxide をはじめすぐれた合成共力剤が実用に供されている。

この共力作用が初めて認められたのはゴマ油 (sesame oil) で、それ自身では殺虫力はないがこれをピレトリンに添加すると効力が著しく増大することが Eagleson により見出された⁽¹⁾。その後この有効成分の構造研究が行われ Haller ら⁽²⁾によってセサミン (sesamin) が分離され、更にその異性体であるアサリニン (asarinin) にも同様な共力効果のあることが判った⁽³⁾。

これら共力作用を示す物質の構造が解明されるにつれてそれと類似構造の 3,4-メチレンジオキシフェニル基をもつ合成品が多数試験され、piperonyl butoxide, sulfoxide その他のすぐれた合成共力剤が見出されるに至ったわけである。その後ゴマ油中からより強力な共力作用を示すセサモリン (sesamolin) が分離され⁽⁴⁾、構造が決定された。

一方、ゴマ油中の有効成分と類似構造を有する天然物についてもその共力効果の有無が検討され、エゴ油中のエゴノール (egonol)、ヒノキ科の植物から分離されたヒノキニン (hinokinin)、ヒバラクトン (hibalactone) などにもかなり強い共力効果のあることが判明した。

かかる天然物の化学構造とピレトリンに対する共力効果の関係については、前述の如き化合物についてはかなり調べられているが、それ以外の天然物の共力作用は殆んど研究されていない。僅かに植物性フェノールについて調べられているのみである。

ここではゴマ油中の有効成分、ヒノキ中のリグナン類、エゴ油のエゴノールなどメチレンジオキシフェニル基を有する共力作用のある天然物の化学について記し、それらの化学構造と共力作用の関係について論ずる。

セサミン、アサリニン *d*-セサミン (*d*-sesamin) は古く Villavecchia, Fabris⁽⁵⁾ によりゴマ油から 0.9~1.3% の量で分離された不ケン化合物の一成分で、1913 年 Heiduschka⁽⁶⁾ により分子式 $C_{20}H_{19}O_6$ が出されたが、その後 Böeseken, Cohen⁽⁷⁾ が $C_{20}H_{18}O_6$ に改め、(I) 式を提出した。また加来ら⁽⁸⁾はウスバサイシン *Asarum sieboldi* より *l*-アサリニン (*l*-asarinin) を分離し、これが *d*-セサミンの光学対掌対であることを認め、その構造が (I) 又は (II) であるとした。更に Haller ら⁽⁹⁾によりセサミン、アサリニンの構造が (II) であることが確かめられた。そしてセサミン、アサリニンの構造的関係が解明され、その母核の 3,7-dioxa-bicyclo (3,3,0) octane が (III) 式の如くシス型であることが確かめられた⁽¹⁰⁾。

d-セサミンは東アフリカのクスノ木の一つ *Ocotea usambarensis* からえられた pseudocubebin と同一であり⁽¹¹⁾、ヒノキ科の葉からも分離されている⁽¹²⁾。また *Fagara xanthoxyloides* の

* On the Natural Synergists.

By Kyôhei YAMASHITA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo)

fagarol⁽¹³⁾ も同一物質である。

d-セサミンは融点 123° の白色針状晶で, $[\alpha]_D^{20} +68.4^\circ$ (クロロホルム) であり, *l*-アサリニン融点 123°, $[\alpha]_D^{18} -122^\circ$ (クロロホルム) である。*d*-セサミンをアルコール性塩酸で処理すれば *d*-アサリニン ($[\alpha]_D +121.5^\circ$) がえられ⁽¹⁴⁾, *l*-アサリニンからは *l*-セサミンがえられる。

ラセミ型のセサミン, アサリニンの合成は Beroza ら⁽¹⁵⁾, Freudenberg ら⁽¹⁶⁾, v.Bruchhausen ら⁽¹⁷⁾ により別個に行われた。前二者の方法はほぼ同じである。

Beroza ら, Freudenberg らの方法

v. Bruchhausen らの方法

セサモリン ゴマ油中にセサミン以外にある種の不ケン化物が含まれていることはかなり古くから知られていたが, これを初めて結晶状に取り出したのは Canzoneri, Perciabosco⁽¹⁸⁾ 及び Malagnini, Armanni⁽¹⁹⁾ で, 後に Adriani⁽²⁰⁾ によりセサモリン (sesamol) と命名された。その構造については Adriani は $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$ なる分子式を与え, Boeseken, Cohen⁽²¹⁾ はセサモールのグルコシド型化合物と考え (N) 式を推定した。その後,

Haslam, Haworth⁽²²⁾, Erdman, Pelchowicz^(18,23), Beroza⁽¹⁰⁾ らによりこの構造の正しいことが証明され, セサミン同様ス型母核であることも確かめられた。

セサモリンは融点 95°, $[\alpha]_D^{20} +212^\circ$ (クロロホルム) の結晶で鉍酸で分解すればセサモールを与える。

ヒノキニン ヒノキニン (hinokinin) は吉木ら⁽²⁴⁾ によりヒノキ *Chamaecyparis obtusa* の心材部樹脂中から発見された結晶で分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$, 融点 63~64°, $[\alpha]_D^{18} -33.7^\circ$ (クロロホルム) であり, セサミンやアサリニンとは異性体の関係にある。また, *Piper cubeba* の実からえられる樹脂成分 cubebin の酸化でえられる cubebinolide がヒノキニンと同一物質であることが証明された⁽²⁵⁾。その構造は慶松ら⁽²⁶⁾, Mameli⁽²⁷⁾ により α, β -ジピペロニルブチロラクトン (V) であることが確かめられた。

この合成は慶松⁽²⁸⁾, Haworth⁽²⁹⁾ らにより行われた。

ヒノキニンはこのようにメチレンジオキシフェニル基 2 個の間に炭素 4 原子で結んでおり、リグニンの基本骨格たるフェニルプロパン 2 個が縮合して生成したと考えられる化合物である。

ヒバラクトン ヒバラクトン (hibaractone) は、増村⁽³⁰⁾ がチヤボヒバ *Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc. の若葉中の中性成分として分離、命名したもので、刈米ら⁽³¹⁾ も松柏科の植物から分離している。融点 146~6.5°, $[\alpha]_D^{25} -88^\circ$ (クロロホルム) で、 α, β -不飽和 γ -ラクトンであり^(31,32)、還元によってイソヒノキニン、ヒノキニンを与え⁽³³⁾、旋光性を示すことから (VI) 式が与えられた。

別に Hartwell ら^(34,35) がサビナ属の *Juniperus savina* から分離し, savinin と命名した物質がヒバラクトンと同一であることが確かめられた⁽³⁶⁾。

ヒバラクトンのラセミ体の合成は山下ら⁽³⁷⁾ により行われ、異性体イソヒバラクトンも合成された⁽³⁸⁾。

エゴノール エゴノール (egonol) は、本邦特産のエゴノキ *Styrax japonica* の種子油の不ケン化物から分離され⁽³⁹⁾、辻本⁽⁴⁰⁾ により命名された化合物である。融点 118° の無色長柱状結晶で、エゴノキ種仁油中に 7~8% も含まれている⁽⁴¹⁾。酸化生成物の研究から川合⁽⁴²⁾ らによって (VII) なる構造をもつことが決定され、合成も川合ら⁽⁴³⁾ によって行われた。

その他 コショウの辛味成分であるピペリン(piperine)は Cazeneuve ら⁽⁴⁴⁾ により分離され、Rügheimer⁽⁴⁵⁾ により合成されたアルカロイドの一種で、(VIII)なる構造を有している。殺虫剤として有効であり、ハエに対して

はピレトリンよりもむしろ殺虫効果が大き⁽⁴⁶⁾。しかも共力作用の大きいことが知られているが、これは共力剤よりも殺虫剤に属するものであろう。

その他マニラ-エレミ油の主成分であるエレミシン

(elemicin) (IX), ニクズク油に含まれるミリスチシン (myristicin) (X), オランダセリの実に含まれるアピオール (apiol) (XI) などにも若干の共力効果が認められている. また *Xanthoxylum macrophyllum* などに含まれるファガラミド (fagaramide) (XII) などのアミドにも共力効果が認められる.

化学構造と共力効果 除虫菊剤にゴマ油を混合すると殺虫力が著しく高められる⁽¹⁾ことが認められて以来, その有効成分の研究が行われ, まずセサミンが分離されてその構造が提出され, 共力効果が試験された. 当時第二次世界大戦のためにピレトリンの供給不足に悩まされた米国において共力剤の研究が盛んに行われた. Haller^(2,9) はセサミン, アサリニンやその関連化合物についてピレトリンに対する共力作用を調べた. 例えばイエバエに対しピレトリン 0.05% で 24 時間に 25% の致死率を示す場合に, セサミン 0.2% の添加で 84% に達する. この場合セサミン 0.2% のみでは致死率は 4% に過ぎない.

(eudesamine $R=R'=OCH_3$
pinosresinol $R=OCH_3, R'=OH$)

天然に *Eucalyptus* 属の汁液からえられる eudesamine (XIII, $R, R'=OCH_3$), 松柏科植物の幹の病的樹脂よりえられる pinosresinol (XIII, $R=OCH_3, R'=OH$) はセサミン, アサリニンと同じ骨格を有し, 不斉炭素に関する立体配置とベンゼン核上の置換基を異にするのみであるが, これらを用いてピレトリンに対する共力効果を試験した結果, アサリニン, セサミンは同程度の共力作用を示すが, pinosresinol, pinosresinol diacetate, eudesamine などには殆んど共力作用のないことから, この種の化合物ではメチレンジオキシフェニル基の存在が共力作用に必要なことが結論された^(8,9).

またクロコショウのアルカロイドであるピペリン (VIII) や, そのアミド, エステル類が単独でもハエに極めて有効であり, ピペリン 0.1% でハエ 75% を殺す時に, ピレトリン 0.1% では 51.1% を殺すのみであり, 0.01% ピレトリン + 0.05% ピペリンでは 0.1% ピレトリンよりも殺虫力が大きいことが認められた⁽⁴⁶⁾.

このような事実からメチレンジオキシフェニル基を有する多くの化合物が合成され, そのピレトリンに対する共力作用が調べられた結果, 多数の有効物質が発見された^(47,48). そしてピレトリンの共力剤として今日最もすぐれたものと認められている piperonyl butoxide (XIV) が見出され⁽⁴⁹⁾, 更に piperonyl cyclonene (XV)⁽⁴⁸⁾ や propyl isome (XVI) その他のすぐれた共力剤が見付けられた.

また Gertler, Gersdorf^(47,50) より fagaramide (XII) などのメチレンジオキシフェニル基を有する置換酸アミドにも共力作用のあることが認められた.

その後もセサミン系化合物の共力効果について研究が続けられ, Page⁽⁵¹⁾ はイエバエを用いて試験し, ピレトリンとセサミンを等量混合するとピレトリンの殺虫力が約 3 倍に増強され, それ以上セサミンをふやしても効果がないと言っている. また Schroeder⁽⁵²⁾ はセサミンやピペロニル酸エステルはイエバエや幼虫に対してピレトリンの殺虫力を高めるが, ピペロナル (XVII), ピペリン, イソサフロール (XVIII), ジヒドロサフロールなどは共力作用がないと報告している.

一方, Kerr ら⁽⁵³⁾はオーストラリア産の植物のフェノール性成分についてピレトリンに対する共力効果を調べて, 幾種かの有効なものを見出したが, これらはエレミシン(X), メチルオイゲノールなどの存在によることを確かめた. 更にKerr ら⁽⁵⁴⁾はセサミン系化合物についても研究し, メチレンジオキシフェニル基の必要性を実証した. すなわち, eudesamine (XIII, R, R' = OCH₃) には僅かながら共力作用があるが, matairesinol (XX), matairesinol dimethyl ether, gmelinol (XXI) などには効力を認めなかった. フェニルメチレンエーテル系で

はミリスチシン(X)やアピオール(XI)が共力効果大きく, イソサフロールには僅かに効力があるがカテコールメチレンエーテル(XXII), セサモール(XXIII), ビペロナール, サフロール(XXIV)などには効力がない. またフェニルメチレンエーテル系ではエレミシン(X)が比較的共力作用大きく, メチルオイゲノールにも若干の効力があるが, ペラトロール(XXV), オイゲノール(XXVI)には殆んど作用なく, レゾルシンジメチルエーテル(XXVII)ピロガロールトリメチルエーテル(XXVIII)などには全く共力作用のないことが確かめられた.

このようにメチレンジオキシフェニル基は共力作用を確かに高めるけれども, 同時に一つ以上のメトキシ基が共存しないと効果が現われないと結論している.

他方メチレンジオキシフェニル基を持たない合成共力剤の研究も行われ, N-isobutyl undecyleneamide や MGK 264 などが実用化されている.

このような合成品の検討とは別に, メチレンジオキシフェニル基を有する天然物の共力効果が注目され, ヒノキニン, エゴノール, ヒバラクトンなどの作用が検討された.

エゴノールの母核 2-フェニルクマロン類の共力効果はメチレンジオキシフェニル基の導入で共力度をまし, メトキシ基, 3-オキシプロピル基を入れると更に作用が強くなる⁽⁵⁵⁾. ピレトリン乳剤に 8 倍量の共力剤を加えた時イェバエに対して piperonyl butoxide の共力度 2.33, エゴノールは 1.85 を示したが⁽⁵⁶⁾, コクゾウに対しては piperonyl butoxide の方が遙かに有効で, エゴノールはその 0.1~0.2 倍の共力効果しかない⁽⁵⁷⁾. またアレスリンに対しては piperonyl butoxide 1.84 の共力度の時にエゴノールは 1.40 であった⁽⁵⁸⁾.

メチレンジオキシフェニル基 2 個を有するセサミンの異性体たるヒノキノンのピレトリンに対する共力作用も調べられ, アカイエカの幼虫に対して piperonyl butoxide が共力度 2.16 の時に, ヒノキニンは 1.41 でエゴノールよりおとるが, アブラムシに対してはアサリニンやエゴノールより強い共力作用を示した⁽⁵⁹⁾.

更にヒノキニンと極めて近縁なヒバラクトンの共力作用も研究され, ピレトリンに対してはヒノキニンと同程

度であるが、アレスリンに対しては piperonyl butoxide, ヒノキニンの何れよりもすぐれた共力効果が認められた⁽⁶⁰⁾。これらヒノキニン関連化合物としては dipiperonyl butane, diisosafrol, matairesinol などは全く作用なく、 α -piperonylidene butyrolactone はコクゾウに対してはかなりの共力作用を示す。

その後もセサミン異性体の共力効果の比較が行われ⁽⁶¹⁾、ピレトリンを用いてイエバエに対する殺虫力を調べたところ、ピレトリンのみで 18.4% 致死率の時に *d*-セサミンで 82.3, *l*-セサミンで 87.8, *d*-アサリニン 64.7, *l*-アサリニン 75.4% で、ラセミ型セサミンも *d*-セサミンと同程度であった。また *d*-セサミン, *d*-アサリニンのアルコール・塩酸による異性化の際に副生する diastereo isomer である *d*-エピアサリニン, *l*-エピアサリニン⁽⁶²⁾はそれぞれ 53.6, 54.1% 殺虫率を示した。なおセサミン類のみの殺虫作用は殆んどない。

一方ゴマ油から分離されたセサモリンについて共力効果が調べられ^(4,63)、セサミンとピレトリンの等量混合ではピレトリンの 8 倍の殺虫力を示すが、セサモリンではピレトリンの 1/4 量の混合で同程度の殺虫作用を示し、同量混合では殺虫力は約 31 倍に増強される。ゴマ油中のセサモリン含量はセサミンより少ないが、ゴマ油の共力作用の大部分はセサモリンに起因するといわれる。

その後もメチレンジオキシフェニル基を有する多数の化合物が合成され、種々の側鎖の合成品の共力効果が試験された⁽⁶⁴⁾。側鎖としてアルコール、カルボン酸などは大して共力作用なく、エーテル、エステル、アセタール、スルホン、アミドなどを有するものが共力作用を示す。メチレンジオキシフェニル基のないものにも若干作用のある化合物が見出されたが、それらもメチレンジオキシフェニル基のあるものには遙かに及ばない。

従来の共力剤は天然物も合成品も主としてピレトリンを対象としており、ヒバラクトンなどを除いてアレスリンにはあまり有効でない。Eddy ら⁽⁶⁵⁾、Mitlin ら⁽⁶⁶⁾は新しい型のアレスリンに対する共力剤を研究している。

このように Beroza らによって側鎖の構造と共力作用の関係が調べられ、メチレンジオキシフェニル基の必要なことが推論されたが、Moor ら⁽⁶⁷⁾は更に 3,4-methylenedioxy phenyl alkane, 3,4-isopropylidenedioxyphenyl nonane, piperonyl ether などの共力作用を調べ、置換されないメチレンジオキシフェニル基が是非必要なことを確かめた。

これら共力剤は主としてピレトリンに対してのみ有効であり、sulfoxide のようにロテノンに有効なものもあるが、一般のメチレンジオキシフェニル化合物はニコチン、DDT などには共力作用がない。

以上述べたようにゴマ油の共力効果の研究から発展して天然物、合成品についてその構造と共力効果の関係が調べられてきたが、個々の系列についてはメチレンジオキシフェニル基の必要なことや、置換基をどのようにした場合に共力作用が強いかがある程度明らかにされたけれども、一般的な共力剤作用のための必要条件については未だ明確な規則性が見出されておらず、特にアレスリンに対するすぐれた共力剤が望まれ、今後の研究が期待される。

- (1) C. Eagleson : U. S. Patent, 2,202,145 (1940); C. Eagleson : *Soap. Sanit. Chemicals*, 18, 125 (1942).
- (2) H. L. Haller, E. R. McGovran, L. D. Goodhue, W. N. Sullivan : *J. Org. Chem.*, 7, 183 (1942).
- (3) H. L. Haller, F. B. LaForge, W. N. Sullivan : *J. Econ. Entomol.*, 35, 247 (1942).
- (4) M. Beroza : *J. Am. Oil. Chemists' Soc.*, 31, 302 (1954).
- (5) Villavecchia, Fabris : *Z. ang. Chem.*, 6, 505 (1893).
- (6) A. Heiduschka : *Int. Congress of Applied Chemistry*, 11, 13 (1912).
- (7) J. Böeseken, W. D. Cohen : *Biochem. Z.*, 201, 454 (1928).
- (8) 加来天民, 九谷 昇, 高橋十郎 : 薬誌, 56, 361 (1946).
- (9) H. L. Haller, F. B. LaForge, W. N. Sullivan : *J. Org. Chem.*, 7, 185 (1942).
- (10) M. Beroza : *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3332 (1955).
- (11) B. Carnmalm : *Acta Chem. Scand.*, 10, 134 (1956).
- (12) 増村光雄 : 日化, 76, 1318 (1955).
- (13) B. Carnmalm, H. Erdman, Z. Pelchowicz : *Acta Chem. Scand.*, 9, 1111 (1955).
- (14) Huang-Minlon : *Ber.*, 70, 952 (1937).
- (15) M. Beroza, M. S. Schrechter : *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1242 (1956).
- (16) K. Freudenburg, E. Fischer : *Naturwiss.*, 43, 16 (1956).
- (17) F. v. Bruchhausen, K. Lingner : *Arch. Pharm.*, 290, 1 (1957).
- (18) Canzoneri, Perciabosco : *Gazz.*, 33 II, 253 (1903).
- (19) Malagnini, Armanni : *Rend. soc. chim. ital.*, 5, 1331 (1907).

- (20) W. Adriani : *Z. Uutersuch. Lebensm.*, 58, 157 (1928).
- (21) J. Böeseken, W. D. Cohen, C. J. Kip : *Rec. trav. chim.*, 55, 815 (1936).
- (22) E. Haslam, R. D. Haworth : *J. Chem. Soc.*, 1955, 827.
- (23) H. Erdman, Z. Pelchowicz : *Chemistry and Industry*, 1955, 567.
- (24) 吉木弥三, 石黒武雄 : 薬誌, 53, 73(1933).
- (25) E. Mameli : *Gazz. chim. ital.*, 65, 886 (1935).
- (26) 慶松勝左衛門, 石黒武雄 : 薬誌, 56, 19 (1936).
- (27) E. Mameli : *Gazz. chim. ital.*, 65, 877 (1935).
- (28) 慶松勝左衛門 : 薬誌, 55, 775 (1935).
- (29) R. D. Haworth : *J. Chem. Soc.*, 1938, 1985.
- (30) 増村光雄 : 日化, 76, 423 (1955).
- (31) 刈米達夫, 磯井広一郎 : 薬誌, 74, 1312(1953).
- (32) 増村光雄 : 日化, 76, 425 (1955).
- (33) 増村光雄 : 日化, 77, 635 (1955).
- (34) J. L. Hartwell, J. M. Johnson, D. B. Fitzgerald : *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 235(1953).
- (35) A. W. Schrecker, J. L. Hartwell : *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4896 (1954).
- (36) M. Masumura, F. S. Okumura : *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1906 (1955).
- (37) K. Yamashita, M. Matsui : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 24, 160 (1960).
- (38) K. Yamashita, M. Matsui : *ibid.*, 22, 227 (1958); 23, 230 (1959).
- (39) 岡田春吉 : 薬誌, 400, 657 (1915).
- (40) 辻本満丸 : 東工試, 24, 33 (1929).
- (41) 川合真一, 杉山 登, 三好誉薫 : 日化, 57, 1233 (1936).
- (42) 川合真一, 杉山 登 : 日化, 60, 276(1939).
- (43) S. Kawai, T. Nakamura : *Ber.*, 72B, 1146 (1939); *Proc. Japan. Acad.*, 15, 45(1939); S. Kawai, N. Sugiyama, T. Nakamura, F. Yoshimura : *Ber.*, 72B, 367 (1939); *Proc. Japan. Acad.*, 15, 45 (1939).
- (44) Cazeneuve, Calliot : *Bull. soc. chim.*, [2] 27, 291 (1877).
- (45) Rügheimer : *Ber.*, 15, 1390 (1882).
- (46) E. K. Harvill, A. Hartzell, J. M. Arthur : *Contrib. Boyce. Thompson. Inst.*, 13, 87 (1943); *Chem. Abst.*, 37, 5802 (1943).
- (47) S. I. Gertler, J. H. Fales, H. L. Haller : *Soap. Sanit. Chemicals*, 19, (4)105 (1943).
- (48) O. F. Hedenburg, H. Wachs : *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2216 (1948).
- (49) H. Wachs : *Science*, 105, 530 (1947).
- (50) W. A. Gersdorff, S. I. Gertler : *Soap. Sanit. Chem.*, 20, (2) 123 (1944).
- (51) A. B. P. Page, R. E. Blackith : *Ann. Applied. Biol.*, 36, 244 (1949).
- (52) H. O. Schroeder, H. A. Jones, A. W. Lindquist : *J. Econ. Entomol.*, 41, 890(1948).
- (53) R. W. Kerr : *Australia, Commonwealth Sci. Ind. Research Organisation Bull.*, No. 261, 7 (1951); *Chem. Abst.*, 46, 2227 (1952).
- (54) R. W. Kerr : *ibid.*, 261, 32(1951); *Chem. Abst.*, 46, 2227 (1952).
- (55) 松原弘道 : 防虫科学, 17, 148 (1952).
- (56) 松原弘道 : 防虫科学, 18, 10 (1953).
- (57) 松原弘道 : 防虫科学, 17, 85 (1952).
- (58) 松原弘道 : 防虫科学, 19, 15 (1954).
- (59) 松原弘道 : 防虫科学, 15, 21 (1950); 18, 17 (1953).
- (60) H. Matsubara : *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, 21, 132(1955); 松原 : 防虫科学, 22, 345 (1957).
- (61) W. A. Gersdorff, P. G. Piquett, M. Beroza : *J. Econ. Entomol.*, 50, 409 (1957).
- (62) M. Beroza : *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5082 (1956).
- (63) W. A. Gersdorff, N. Mitlin, M. Beroza : *J. Econ. Entomol.*, 47, 839 (1954).
- (64) M. Beroza, W. F. Barthel : *J. Agr. Food. Chem.*, 5, 855 (1957).
- (65) G. W. Eddy, M. M. Cole, G. S. Burden : *J. Econ. Entomol.*, 47, 501 (1954).
- (66) N. Mitlin, S. J. Gertler, W. A. Gersdorff : *Bur. Entomol. and Plant Quarantine*, E-869, 8 (1953).
- (67) B. P. Moore, P. H. Hewlett : *J. Sci. Food Agr.*, 9, 666 (1958).