

- 事より, 医学のあゆみ 38, 165 (1961).
- 65) Karlson, P.: *J. Cell Comp. Physiol.*, 66, Suppl 1, 96 (1965).
- 66) Vanderberg, J. P.: *Biol. Bull.*, 125, 576 (1963).
- 67) Krishnakumaran, A., Schneiderman, H. A.: *J. exp. Zool.*, 157, 293 (1964).
- 68) Oberlander, H., Schneiderman, H. A.: *J. Insect Physiol.*, 12, 37 (1966).
- 69) Congote, L. F., Sekeris, C. E., Karlson, P.: *Exp. Cell. Res.*, 56, 338 (1969).
- 70) Riddiford, L. M.: Conference on Insect Plant Interaction, *Bioscience*, 18, 79 (1968).

抄 録

除草剤の混成生成物

Pesticide Interaction Creates Hybrid Residue.

Richard Bartha. *Science* 166 1299 (1969)

1つの殺虫剤に数種類の農薬が使われるが、その際これらの農薬やその分解生成物が複雑な、予期せぬ様式で作用することがある。例えば除草剤 *N*-(3,4-dichlorophenyl)-propionamide (Propanil) といくつかの殺虫剤はそれ自体では稲に無害であるが混合して使うと害が出、これは殺虫剤が除草剤を分解して無害にする酵素を阻害するために引き起されることがすでに報告されている。

著者は除草剤だけでもその分解生成物が互いに反応し合い新たに混成した化合物を与えることを報告している。

Propanil と *N*-(3-chloro-4-methyl phenyl)-2-methylpentanamide (Solan) は同じ殺虫剤に使用することを許可されている除草剤であるが、各々 50mg を新鮮な土壌 (Nixon sandy loam) (pH, 6.0) 100g に混ぜポリエチレンフィルムのふたをしたビーカーに入れ 27°C, 湿度 60% の条件下、毎日空気を入れかえる。Propanil と Solan から分解して得られる 3,4-dichloroaniline と 3-chloro-4-methyl aniline も同様に処理する。

1~3週間後土壌から抽出しガスクロマトグラフィを用いて定量分析したところ抽出の過程で一部分解するアニリンの場合を除いて各化合物が定量的に回収された。

Propanil, Solan をそれぞれ別々に処理した時に得られる対称形のアゾベンゼン, 3,3'-dichloro-4,4'-dimethylazobenzene (DCDMAB) と 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene (TCAB) 以外に非対称形の 3,3',4-trichloro-4'-methylazobenzene (TCMAB) が得られた。このものの構造は2次元薄層クロマトグラフィを行ない質量分析したところ、別に合成した TCMAB に特有なピークを与えたこと、またガスクロマトグラフでの保持時間が一致していることから確認されている。アニリンを処理したものでは DCDMAB, TCAB, TCMAB の量がほぼ一定であるのに対し、

Propanil と Solan を処理したものでは TCAB, TCMAB, DCDMAB の順に生成量が少なくなっている。これは Propanil が Solan より早く分解するためでこのことから非対称形の TCMAB は Solan と Propanil を同時に、あるいは Solan を先に与えた時にその生成量が増し Propanil を先に与えた時にはほとんど生成しないと結論される。(高 行植)

カツオブシムシの1種の性誘引物質

Sex Attractant of Female Dermestid Beetle

Trogoderma inclusum Le Conte. J. O. Rodin,

R. M. Silverstein, W. E. Burkholder, J. E.

Gorman. *Science* 165 904 (1969)

穀物, ドライミルク, ナッツその他の貯蔵乾燥食品を食害するカツオブシムシの1種 *Trogoderma inclusum* Le Conte の未交尾メス成虫25万頭より性誘引物質を単離し、構造決定, 合成を行なった。メス虫体をベンゼン中で磨砕, 抽出し, 得られた抽出物 50g を 0.01 mm Hg, 65°C で蒸留し, 留出物を得た。これをベンゼンに溶解し, 0.1N 苛性ソーダで洗浄し, 非酸性部 9g を得た。これを SiO₂ 液体カラムクロマトで分離した。活性はエーテル溶出部 5g に認められた。活性部はさらに GLC 分取による精製を2回行なって化合物 I (1mg/10万頭) を, さらに一回繰返して化合物 II (0.2mg/10万頭) を単離した。化合物 I および II は IR, NMR, 質量分析, オゾン分解生成物の GLC, 旋光度, 還元分解の質量分析等の結果より (-)-14-methyl-*cis*-8-hexadecen-1-ol (I), および (-)-methyl-14-methyl-*cis*-8-hexadecenoate (II) と結論した。合成によって得られた化合物 I および II は天然物と全く同一のスペクトルを与え, 生理活性を有している。室内での生物試験の結果, 合成化合物 I は 0.001μg で, II は 0.01μg で活性を示した。両化合物の混合物は加成性を示したが, 協力作用も減殺作用も示さない。他の5種の *Trogoderma* 属カツオブシムシに対して, 化合物 I, II を各 1μg 用いて生物試験したところ, 未交尾メス抽出物を用いた場合と同様に種間誘引性が認められた。上記単離に成功した以外に

T. inclusum には2種の未同定活性部が存在する。したがって、他の *Trogoderma* 属カツオブシムシの性誘引物質には4化合物の数種の混合物または同族化合物が存在すると考えられる。(桑原保正)

合成幼若ホルモン: *Ips confusus* における性フェロモン生産の誘導

Synthetic Juvenile Hormone: Induction of Sex Pheromone Production in *Ips confusus*.

J. H. Borden, K. K. Nair, C. E. Slater. *Science* 166, 1626 (1969).

ボンデローサ松で飼育しているキクイムシ (*Ips confusus*) オスを12~20匹ずつ3つのグループにわけ、(i) 10,11-epoxyfarnesenic acid (EFA) の落花生油溶液で局所塗布する、(ii) 落花生油のみを局所塗布する、(iii) 新鮮なボンデローサ松に食入させる。これら3グループにおける性誘引物質の生成を一定時間毎にマルピギー氏管のついた後腸をとりだして、ベンゼン抽出し比較した。抽出物を用いて実験室でメスのキクイムシに対する性誘引性を調べた。一連の実験のなかで、100 μ g の EFA を含む 1 μ l の落花生油溶液を局所塗布したオスからとりだした2匹分相当の後腸抽出物が最も活性が高く、メスの反応率は81.2%であった。この値はボンデローサ松に食入させたオスの後腸の抽出物(2匹分相当で67.3%)よりも高くなっている。

一方、100 μ g の EFA を塗布したオスの後腸は、18時間後に、26.6%のメスに反応をおこさせるがボンデローサ松に食入させたオスの後腸には、すでに3時間後に高いフェロモン活性がある。従って、キクイムシ科の性フェロモンは、松のテルペン化合物を前駆物質として、後腸で生合成されるのであろう。

(高橋正三)

DDTの中間代謝物質, 2,2-bis(p-Chlorophenyl) acetaldehyde の合成と反応

Synthesis and Reactions of a Proposed DDT Metabolite, 2,2-bis(p-Chlorophenyl) acetaldehyde. J. D. McKinney, E. L. Boozer, H. P. Hopkins and J. E. Suggs. *Experimentia* 25 897 (1969).

従来 DDT の中間代謝物質の一つとして考えられている 2,2-bis p-chlorophenyl acetaldehyde (I) の合成はすでに Riemschneider らによって 2-(p,p'-dichloro benzhydryl)-1,3-dioxolane (III) の酸加水分解によって合成されたと考えられていたが、彼らの得た物質は p,p'-dichloro-benzophenone (II) であることが判明した。即ち Riemschneider らの方法を追試した結果 (III) の酸加水分解物は GC で2ピークを与え GC-MS で調べた結果、これらは (I) と (II) に対応する。(II) は mp. 145° でその PNPH 誘導体は mp. 213° であった。一方 (I) を酸性亜硫酸ソーダと付加化合物を作らせ精製して得られる物質を PNPH 誘導体に導き mp. 135-138° の結晶を得た。これらの化合物の構造は IR, NMR, MS より確認され、(I) はまた Darzen 反応を用いて合成したものと同一物質であることを認めた。Riemschneider らにより報告された物質の融点はそれぞれ 147° と 211° (PNPH 誘導体) であるので、(I) がきわめて容易に脱ホルミル化されて (II) を与えることを考慮すると、彼らの報告した物質は (II) であると考えられる。Perry らは DDT の代謝系において DDA から (II) が生成し、又 DDT の代謝物質として DDOH を認めているが、これらの代謝物質の前駆物質として (I) をとりあげ、(I) の脱ホルミル化により (II) が、また酸化および還元により DDA と DDOH が生成すると考えた方がより合理的である。さらに (I) が末端アミノ基と Schiff 塩基を形成して、蛋白質質中にとりこまれ体内に蓄積することも考えられる。(上野民夫)

昭和45年2月25日印刷 昭和45年2月28日発行

防虫科学 第35巻—I 定価 ¥ 500.

個人会員年1000円 団体会員年2000円 外国会員年U.S.\$6

主幹 武居三吉 編集者 石井象二郎
京都市左京区北白川 京都大学農学部

発行所 財団法人 防虫科学研究所
京都市左京区吉田本町 京都大学内
(振替口座・京都5899)

印刷所 昭和印刷
京都市下京区猪熊通七条下ル