

- Entomol.*, 54, 1228 (1961).
- 3) David, W. A. L.: *Ann. Appl. Biol.*, 39, 203 (1952).
- 4) Getzin, L. W. and C. H. Shank, Jr.: *J. Econ. Entomol.*, 63, 52 (1970).
- 5) Harris, C. R.: *J. Econ. Entomol.*, 60, 41 (1967).
- 6) Ishii, S. and C. Hirano: *Jap. J. of Appl. Entomol. Zool.*, 6, 27 (1967).
- 7) Iyatomi, K. and T. Saito: Experimental research for the systemic insecticide, 4 (1967).
- 8) Jonas, H.: *Ger. Pat.*, 835, 145 (1954).
- 9) Metcalf, R. L.: Second international Plant Protection Conference, Fern hust 23 (1956).
- 10) Metcalf, R. L., E. M. Stafford, T. R. Fukuto and R. B. March: *J. Econ. Entomol.*, 50, 205 (1957).
- 11) Miyata, T.: *Proc. Kansai Pl. Prot. Soc.*, 7, 40 (1965).
- 12) Morikawa, O. and T. Saito: *Botyu-Kagaku*, 31, 130 (1966).
- 13) Pianka, M.: *Chem. Ind.*, March 11, 324 (1961).
- 14) Ridgway, R. L., D. A. Lindquist and D. L. Bull: *J. Econ. Entomol.*, 58, 349 (1965).
- 15) Sato, Y. and J. Miyamoto: *Pesticide and Technique*, 16, 23 (1967).
- 16) Teitz, H.: *Hofchen-Briefe*, 7, 1 (1954).
- 17) Tomizawa, C.: *Jap. J. of Appl. Entomol. Zool.*, 7, 140 (1963).
- 18) Wedding, R. T. and R. L. Metcalf: *Botan. Gaz.*, 114, 180 (1952).

The Comparative Pheromone Activity of Acetates of Unsaturated Alcohol to Males of the Almond Moth. Shozo TAKAHASHI, Chikayoshi KITAMURA and Yasumasa KUWAHARA (Pesticide Research Institute, College of Agriculture, Kyoto University, Kyoto Japan) Received January 20, 1971. *Botyu-Kagaku* 36, 24, 1971. (with English summary 26)

5. スジマダラメイガに対する性フェロモン類縁化合物の活性について* 高橋正三, 北村 実彬, 桑原保正 (京都大学 農学部, 農薬研究施設) 46. 1. 20. 受理

スジマダラメイガの雄は性フェロモン類縁化合物に対して、フェロモンの場合とは比較にならないほどの高濃度ではあるがフェロモンに対する反応と同様の挙動を示す。それらの化合物の中では特に、*cis*-7-tridecen-1-ol acetate と *cis*-9-tetradecen-1-ol acetate に対する反応が顕著であった。

既に報告したように、スジマダラメイガ (the almond moth, *Cadra cautella* Walker) の性誘引物質は *cis*-9, *trans*-12-tetradecadien-1-ol acetate であることが明らかとなった¹⁾。

今回、われわれは性フェロモン類縁化合物である高級不飽和アルコールおよびエポキシアルコールの酢酸エステル36種を用いて生物検定を行ない、それぞれのフェロモン活性を調べ、あわせて化学構造と活性との関係を解明することを目的として以下の実験を行なった。

実験材料および方法

供試化合物：検定に供した不飽和アルコールおよびエポキシアルコールの酢酸エステルは当研究室で合成されたもの、および M. Jacobson 博士 (U. S. D. A.) より提供されたもの (表1において化合物の肩に * 印をつけた) を用いた。

生物検定：1) 第一次検定：供試化合物が多く、フ

ェロモン活性の低い化合物も含まれているため第一次検定として、Butenandt らの方法に準じて定性的な生物検定を以下に行なった²⁾。羽化後3日目のスジマダラメイガ未交尾雄10~25匹を腰高シャーレ (直径 11cm, 高さ 7cm) に入れ室温 28°±1°C 条件下で検定を行なった。供試化合物を細いガラス棒につけ (約 300~500μg) ふたにあいた穴からシャーレの中に挿入した。15~30秒以内に翅を特徴的に振動させて動きまわる反応を示す虫数を数えた。

2) 第二次検定：第一次検定で活性を示した化合物について、以前報告したフェロモン検定装置を使用して一定量 (100μg あるいは 10μg) の化合物に対する雄の "per cent response" を求めた³⁾。

実験結果および考察

表1に示す36種の化合物を第一次検定に供した。ガラス棒の先に付着した 300~500μg の試料に対してスジマダラメイガ雄が反応した化合物には○印をつけた。それぞれについて活性の強度を表2に示した。分

* 本研究の一部は文部省科学研究費によった。

Table 1. Preliminary assay of acetates of several unsaturated alcohols to males of the almond moth.

Acetates of	Acetates of
<i>trans</i> -2-hexadecen-1-ol*	○ <i>cis</i> -8-dodecen-1-ol
<i>cis</i> -5-decen-1-ol	○ <i>cis</i> -8-tetradecen-1-ol
○ <i>cis</i> -5-dodecen-1-ol	○ <i>cis</i> -9-dodecen-1-ol
<i>trans</i> -5-dodecen-1-ol*	○ <i>cis</i> -9-tridecen-1-ol
<i>cis</i> -5-hexadecen-1-ol	○ <i>cis</i> -9-tetradecen-1-ol
<i>trans</i> -5-hexadecen-1-ol*	○ <i>cis</i> -9-pentadecen-1-ol
<i>cis</i> -6-dodecen-1-ol	<i>cis</i> -9-hexadecen-1-ol
<i>cis</i> -6-hexadecen-1-ol	10-undecen-1-ol*
<i>trans</i> -6-hexadecen-1-ol*	<i>cis</i> -10-tetradecen-1-ol
○ <i>cis</i> -7-decen-1-ol	<i>cis</i> -11-tetradecen-1-ol
<i>trans</i> -7-decen-1-ol*	<i>cis</i> -11-hexadecen-1-ol
○ <i>cis</i> -7-undecen-1-ol	<i>cis</i> -5, <i>cis</i> -9-tridecadien-1-ol*
○ <i>cis</i> -7-dodecen-1-ol	<i>trans</i> -5, <i>trans</i> -9-tridecadien-1-ol*
<i>trans</i> -7-dodecen-1-ol*	<i>trans</i> -5, <i>cis</i> -9-tridecadien-1-ol*
○ <i>cis</i> -7-tridecen-1-ol	<i>cis</i> -5, <i>trans</i> -9-tridecadien-1-ol*
<i>cis</i> -7-tetradecen-1-ol	○ <i>cis</i> -7, 8-epoxy-decen-1-ol*
<i>cis</i> -7-hexadecen-1-ol	○ <i>cis</i> -7, 8-epoxy-hexadecen-1-ol*
<i>trans</i> -7-hexadecen-1-ol*	○ <i>cis</i> -9, 10-epoxy-tetradecen-1-ol*

Compounds with blank circle showed activity to some extent at the preliminary test.
Compounds with asterisk were courteously supplied by Dr. M. Jacobson, U. S. D. A.

Table 2. Preliminary assay of acetates of several unsaturated alcohols to males of the almond moths.

Acetates of	Responded male*
<i>cis</i> -9-pentadecen-1-ol	5/10
<i>cis</i> -9-tetradecen-1-ol	25/25
<i>cis</i> -9-tridecen-1-ol	5/10
<i>cis</i> -9-dodecen-1-ol	7/25
<i>cis</i> -8-tetradecen-1-ol	10/25
<i>cis</i> -8-dodecen-1-ol	11/25
<i>cis</i> -7-tridecen-1-ol	25/25
<i>cis</i> -7-dodecen-1-ol	18/25
<i>cis</i> -7-undecen-1-ol	2/25
<i>cis</i> -7-decen-1-ol	9/25
<i>cis</i> -5-dodecen-1-ol	5/25
<i>cis</i> -7, 8-epoxy-hexadecen-1-ol	1/25
<i>cis</i> -7, 8-epoxy-decen-1-ol	2/25
<i>cis</i> -9, 10-epoxy-tetradecen-1-ol	1/25

* No. of males responded/No. of males assayed.

Table 3. Per cent response of the male moth to the several doses of the sex pheromone and its analogues.

Compound	Response (%)									
	10 ²	10 ¹	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷ (μg)
<i>cis</i> -7-tridecen-1-ol acetate	74	41	19	0	—	—	—	—	—	—
<i>cis</i> -9-tetradecen-1-ol acetate	74	81	62	0	—	—	—	—	—	—
<i>cis</i> -9, <i>trans</i> -12-tetradecadien-1-ol acetate	—	—	—	—	100	87	60	14	6	0

母は腰高シャーレに入れて検定に供した雄の数、分子は、その内で反応を示した雄の数である。

表3に示したように、性フェロモンが 10⁻⁶μg という微量でも雄に特徴的な興奮状態の挙動をひき起こさせることと比較すると、これらの化合物では数十 μg を必要とするなどその濃度は大きく異なるが、表2にあげた少なくとも14種の不飽和およびエポキシアルコールの酢酸エステルがスジマダラメイガ雄にフェロモンに対すると同様の挙動をひき起こさせることは大変興味深い。

表2で明らかのように7位あるいは9位に二重結合をもち、炭素鎖の長さの異なる多くの化合物が活性を示しているため、これらの化合物についてさらに定量的に生物検定を行なった。7位あるいは9位に不飽和結合のあるアルコールの酢酸エステル類についてそれぞれの炭素鎖の長さとの関係を図1に示した。この図は最大の反応率が得られた一定の試料濃度において表示したものであり、*cis*-7 不飽和の系列では 100

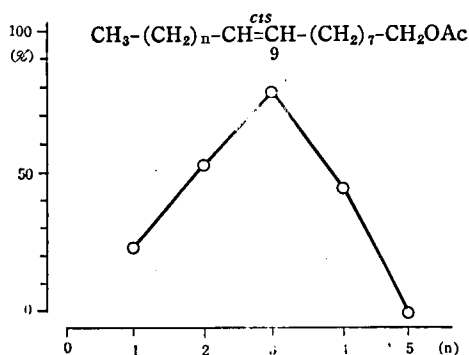
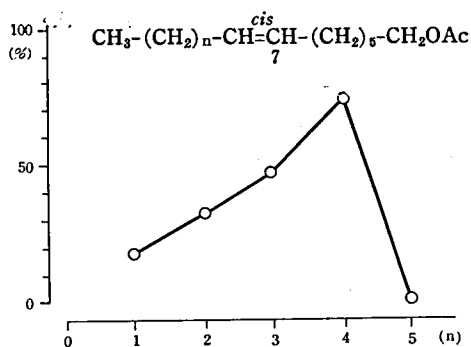


Fig. 1. Pheromone activity of acetates of unsaturated alcohols.

μg , *cis*-9 不飽和の系列では $10\mu\text{g}$ の試料濃度を用いている。

cis-7 不飽和の系列においてはアルコール部分の炭素数13すなわち *cis*-7-tridecen-1-ol acetate, *cis*-9 不飽和の系列においては炭素数14のものすなわち *cis*-9-tetradecen-1-ol acetate が最も強い活性を示した。性フェロモンの活性 $10^{-6}\mu\text{g}$ と比べると比較にならない

いくらいの高濃度ではあるが、これらの化合物がシマダラメイガ雄に対してフェロモンと同様の挙動をひき起こさせること、しかも二重結合の位置およびアルコール部分の炭素鎖の長さとの間に図1で示したような関係があることは、化学構造と生理活性について考えていく上で興味深い。

Summary

As reported previously, the sex pheromone of the almond moth (*Cadra cautella* Walker) was elucidated as *cis*-9, *trans*-12-tetradecadien-1-ol acetate. Several analogues were synthesized and bioassayed according to Butenandt's method.

Some of them, especially those which have *cis* double bond at 7 or 9 position, caused sexual excitement to the male almond moth. Therefore, compounds which have *cis* double bond at 7 or 9 position were assayed more precisely according to the method reported before.

Of *cis*-7 series, an acetate which has 13 carbons in alcohol moiety shows the strongest activity, and of *cis*-9 series, the compound with 14 carbons reveals the highest activity.

引用文献

- 1) Kuwahara, Y., C. Kitamura, S. Takahashi, H. Hara, S. Ishii and H. Fukami: *Science* 171, 801 (1971).
- 2) Kuwahara, Y., C. Kitamura, F. Takahashi and H. Fukami: *Botyu-Kagaku* 33, 158 (1968).
- 3) Takahashi, S., and C. Kitamura: *Botyu-Kagaku* 35, 130 (1970).