

Studies on Synergist for Insecticides. XXIX. On the Synergistic Action of Polyol Methyl-ethers with Pyrethrins and Allethrin. Hiromichi MATSUBARA and Norikatsu AKEYAMA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Gifu University) Received Oct. 12, 1972. *Botyu-Kagaku*, 38, 6, 1973. (with English Summary 11).

2. 農薬の共力剤に関する研究 第29報 ポリオールのメチルエーテル類のピレスリンおよびアレスリンに対する共力効果について 松原弘道, 明山矩克(岐阜大学農学部 農芸化学教室) 47. 10. 12. 受理

アカイエカの幼虫ならびにイエバエの成虫に対するピレスリンおよびアレスリンのノックダウンならびに致死効力への25種の脂肪族, 脂環族および芳香族のポリオールのメチルエーテル類の共力効果を検討した。アカイエカの幼虫に対する各ピレスロイドのノックダウン効力へ共力効果を示す化合物は少なかったが, イエバエに対するノックダウン効力へは, 多数の化合物が強い共力効果を示した。両昆虫への致死効力に対して共力効果を示す化合物は少なく, また蚊取線香では全く共力効果がみられなかった。ポリオールのメチルエーテル類の共力作用機構は薬剤の虫体内への浸透の促進と想像せられ, 分子中にメトキシ基の数の多いことは必ずしも共力効果の増強には寄与せず, むしろメチル, メチレンあるいは水酸基のような疎水性ならびに親水性の基との共存が必要と思われる。

各種ポリオール (polyol) のうち, ポリフェノールのメチルエーテル類のピレスリンおよびアレスリンに対する共力効果については, 著者の1人松原¹⁾およびKerr²⁾の研究があり, 一般にベンゼン環上のメトキシ基の数の増加に伴ない共力効果が増大することが観察されている。また Beroza *et al.*³⁾ は各種の 3,4-methylenedioxyphenylether がピレスリンならびにアレスリンに強い共力効果を示すことを報告している。

Morefield *et al.*⁴⁾ によればイエバエに対する carbaryl の効力への methylenedioxyphenyl 基を有する化合物の共力効果は methylenedioxy 基の代りにメトキシ基あるいはメトキシ基と水酸基をもって置換する時は甚だしく減少するか, あるいは失われるが, ベンゼン環上のメトキシ基数が増加するときは, それが増強せられるという。また Wilkinson⁵⁾ は 1,3-benzodioxole (methylenedioxyphenyl) の5および6位に種々の置換基を有する23種の化合物を合成し, それらを carbaryl に混用し, イエバエを用いての生物検定を行ない, 5あるいは6位にメトキシ基あるいはメトキシ基と塩素, 臭素, ニトロ基を置換する化合物が carbaryl に対して極めて強い共力効果を示すと報告している。

このように芳香環にアルコキシ基, 特にメトキシ基を置換している化合物の殺虫剤に対する共力効果についてはかなりの研究があるが, 一方脂肪族あるいは脂環族二価, 三価および多価アルコールのアルキルエーテル類のピレスロイドに対する共力効果についての研究は殆どなく, ただ笠井⁶⁾ がショウジョウバエに対する γ -BHC の致死効力への glycerol 1,3-diethyl-

ether, ethylene glycol monomethylether (I) および ethylene glycol monoethylether の共力効果を報告しているに過ぎないので, まず主として脂肪族ならびに脂環族の diol, triol, tetraol, pentaol および hexol の各メチルエーテル20種を合成し, これらの化学構造とピレスロイドに対する共力効果との関係を明らかにし, さらにピレスロイド製剤特に蚊取線香用の優れた共力剤を探索するため, イエバエ成虫ならびにアカイエカ幼虫に対するピレスリンおよびアレスリンの致死ならびにノックダウン効力への25種のポリオールのメチルエーテル類の共力効果を撒粉降下装置法, 局所適用法, ベトリー皿法および蚊取線香燻煙法を用いて検討し, 若干の知見を得たのでここに報告する。

実 験

I. 実験材料

1. 供試薬剤

ポリフェノールのメチルエーテル類のうち, tetrahydroxybenzene のメチルエーテルである 1,2,3,5-tetramethoxybenzene のピレスリンに対する共力効果については既に Kerr²⁾ の報告があるので, さらに置換基の多い hexahydroxybenzene (benzenhexol) のポリメチル誘導体の合成を目的とし, 市販の *myo*-inositol (mp 225°) を濃硝酸で処理して *myo*-inositol hexanitrate を合成し, 次いで50%炭酸加里溶液を滴下 tetrahydroxy-*p*-benzoquinone の加里塩を作り, 次いで稀塩酸で処理 tetrahydroxy-*p*-benzoquinone (mp 250°) を得た。本化合物をジアゾメタンでメチル化し tetramethoxy-*p*-benzoquinone (mp 135°)

とし、さらにこれを塩化第一錫と塩酸で還元し tetramethoxyhydroquinone (XXIV) を得た。また benzenehexol hexamethylether (XXV) は本化合物のジアゾメタンによるメチル化によって合成した。脂肪族アルコールのメチルエーテルのうち、glycerol 2-monomethylether (XI) は glycerol 1,3-dichlorohydrin の CH_3I および Ag_2O によるメチル化で生成した glycerol 1,3-dichlorohydrin 2-methylether の加水分解により、1,2-epoxy-3-methoxypropane (IX) は 1,2-epoxy-3-chloropropane のメタノールおよび硫酸によるメチル化で生成した 1-methoxy-2-hydroxy-3-chloropropane の苛性ソーダによる脱塩酸、エポキシ化によりそれぞれ合成した。また trimethylene glycol monomethylether (VII), glycerol 1-monomethylether (X), glycerol 1,2-dimethylether (XII), および glycerol 1,3-dimethylether (XIII) はそれぞれ 3-chloro-1-propanol, glycerol 1-monochlorohydrin, glycerol 1,2-dibromohydrin および glycerol 1,3-dichlorohydrin の NaOCH_3 によるメチル化で合成し、さらに propylene glycol dimethylether (VI),

trimethylene glycol dimethylether (VIII), glycerol trimethylether (XIV), tetra-*O*-methylerythritol (XV), tetra-*O*-methylpentaerythritol (XVI), penta-*O*-methyladnitol (XVII), penta-*O*-methyl-*D*-arabitol (XVIII), penta-*O*-methylxylitol (XIX), hexa-*O*-methyldulcitol (XX), hexa-*O*-methyl-*D*-mannitol (XXI), hexa-*O*-methylsorbitol (XXII) および hexa-*O*-methyl-*myo*-inositol (XXIII) はそれぞれ相当する polyhydric alcohol のジメチル硫酸によるメチル化により合成し、他は市販の特級品を分溜により精製したものである。これら25種の供試メチルエーテル類の名称、番号、沸点および融点は第1表に示す通りである。アレスリン (Pynamin; 92.4%, 住友化学工業), 除虫菊エキス (ピレスリン I 10.8%; ピレスリン II 9.2%, 大日本除虫菊) およびタルク (300メッシュ, 日本農薬) は何れも工業用原体である。

2. 供試昆虫

a. イエバエの成虫：前報⁷⁾に記載したと同様の Lab. em. 7.em. 系統のイエバエ *Musca domestica* L. で、各種殺虫剤に感受性のものであり、羽化後4~5日を経

Table 1. Boiling point or melting point of polyol methylethers used.

| Code number | Compound | bp/Hg mm (mp) °C |
|-------------|--|---------------------|
| I | Ethylene glycol monomethylether | 124/743 |
| II | Ethylene glycol dimethylether | 82~83/760 |
| III | 1,1-Dimethoxyethane | 102.7/760 |
| IV | 2,2-Dimethoxypropane | 83/760 |
| V | 1-Methoxy-2-propanol | 119/760 |
| VI | Propylene glycol dimethylether | 103~106/760 |
| VII | Trimethylene glycol monomethylether | 151~153/760 |
| VIII | Trimethylene glycol dimethylether | 106~107/760 |
| IX | 1,2-Epoxy-3-methoxypropane | 50.0~51.5/85 |
| X | Glycerol 1-monomethylether | 110~111/13 |
| XI | Glycerol 2-monomethylether | 123~124/13 |
| XII | Glycerol 1,2-dimethylether | 69.5~70.5/15 |
| XIII | Glycerol 1,3-dimethylether | 65.5~66.0/9 |
| XIV | Glycerol trimethylether | 146~148/760 |
| XV | Tetra- <i>O</i> -methylerythritol | 74/4 |
| XVI | Tetra- <i>O</i> -methylpentaerythritol | 62/3 |
| XVII | Penta- <i>O</i> -methyladnitol | 92/3 |
| XVIII | Penta- <i>O</i> -methyl- <i>D</i> -arabitol | 91.5/4 |
| XIX | Penta- <i>O</i> -methylxylitol | 74.5/2 |
| XX | Hexa- <i>O</i> -methyldulcitol | 117/10 |
| XXI | Hexa- <i>O</i> -methyl- <i>D</i> -mannitol | 101/16 |
| XXII | Hexa- <i>O</i> -methylsorbitol | 120/10 |
| XXIII | Hexa- <i>O</i> -methyl- <i>myo</i> -inositol | 111/10 |
| XXIV | Tetramethoxyhydroquinone | (152) |
| XXV | Benzenehexol hexamethylether | (81) |

た健全の雌成虫を用いた。

b. アカイエカの幼虫：前報⁷⁾に用いたと同様のアカイエカ *Culex pipiens pallens* Coqui. で、孵化後5日以内の終齢幼虫である。

3. 供試薬剤の調製

イエバエに対する局所適用に使用した薬液は、ピレスロイドに対し8倍量の各ポリオールメチルエーテル類を混和してアセトン溶液となし、各系列共4段階の濃度のものを調製した。撒粉降下装置法によりイエバエに適用するための粉剤は300メッシュのタルクを媒剤とし、ピレスリン0.12%あるいはアレスリン0.075%および各ポリオールメチルエーテル類を各ピレスロイドの8倍量を混合して調製した。

アカイエカの幼虫に対するノックダウン試験用の原乳剤の組成は、純ピレスロイド0.025%, メチルエーテル類0.200%, Triton X-100 45.000%およびキシレン54.775~54.975%, 同様に同一昆虫に対する致死試験用原乳剤の組成は、純ピレスロイド0.25%, メチルエーテル類2.00%, Triton X-100 45.00%およびキシレン52.75~54.75%とし、何れの場合もピレスロイドの8倍量のメチルエーテル類を混和した。

蚊取線香におけるメチルエーテル類の共力効果を知るための供試用線香生地組成は、木粉46.5%, 糊5.0%, CMC 1.5%, タブ粉18.0%, 杉粉16.0%, 無水珪酸10.0%および粕粉3.0%とし、この中にピレスリンあるいはアレスリン0.5%およびメチルエーテル類をピレスロイドの4倍量、すなわち2.0%を練り込み、矩形の断面を持つリボン状に乾燥し線香とした。

II. 実験装置および方法

イエバエに対する局所適用、撒粉降下装置法による粉剤適用試験ならびにアカイエカ幼虫に対するベトリ皿法によるノックダウンおよび致死試験に用いた装置および方法は前報⁷⁾と同じであり、またイエバエに対する蚊取線香の適用の装置および方法は第6報⁸⁾と同じで、燻煙の濃度は1試験に0.5gの線香片を線香立てに水平に差し両端から点火し燻煙せしめた。

III. 実験結果および考察

1. アカイエカ幼虫ならびにイエバエ成虫に対するピレスリンおよびアレスリンのノックダウン効果へのポリオールメチルエーテル類の共力効果

前述の実験方法によってピレスリンおよびアレスリン単剤ならびにこれらに8倍量の各種ポリオールメチルエーテル類を加えた乳剤あるいは粉剤を、ベトリ皿法あるいは撒粉降下装置法によってアカイエカ幼虫あるいはイエバエ成虫にそれぞれ適用し、その時間(分)ノックダウン虫率(%)から回帰方程式を求め、さらにそれから算出した中央ノックダウン時間からノックダウン効力に対する各メチルエーテル類の共力度

を算定した。その結果を第2表に示す。

アカイエカの成虫に対する両ピレスロイドのノックダウン効力への各メチルエーテル類の共力度を見るに、一般に強い共力効果をもつものは少なく、共力度が2以上のものは殆どなく、ピレスリンに対するXVIおよびXX, アレスリンに対するethylene glycol dimethylether (II), 2,2-dimethoxypropane (IV), 1-methoxy-2-propanol (V), VIおよびVIIIの共力効果が目立つ程度で、炭素数が少なく、分子中にメトキシ基の外、メチレンあるいはメチル基を有する化合物に共力効果がみられる。

一方イエバエの成虫に対する両ピレスロイドのノックダウン効力への各メチルエーテル類の共力効果は、一般にアカイエカの幼虫の場合に比して大で、その共力度が2以上のものがかなりあり、アレスリンのアカイエカ幼虫に対するノックダウン効力へ共力効果を示したII, IV, V, VIIIおよびXXVは何れもアレスリンに対して強い共力効果を示し、この外I, 1,1-dimethoxyethane (III), VII, IX, X, XI, XII, XIIIおよびXIVもアレスリンに対する共力度が甚だ大で、一般にピレスリンに対するよりアレスリンに対する共力度の方が大なる傾向がある。

このようにアカイエカの幼虫のノックダウン効果に対する共力度よりイエバエのそれに対する共力度が大であるのは、アカイエカの場合の生物試験は浸漬法であるのに、イエバエの場合のそれは粉剤として適用であるために、虫体クチクラ層を通しての薬剤の侵入あるいは体内作用点への薬剤の到達に対して、メチルエーテル類が前者の場合より後者の場合により多く影響を与えるためと想像せられる。

化学構造と共力度との関係を見るに、アカイエカの場合と同様に炭素数が多く総ての水酸基がメチル化されている化合物よりも、炭素数が2~3個のもので分子中にメトキシ基に加うるにメチル、メチレンあるいは水酸基を共有するものに共力度が大なるものが多く、tetritol および pentitol のテトラあるいはペンタメチルエーテル類は殆ど全部共力効果を示さず、脂肪族および脂環族 hexitol のヘキサメチルエーテル類は何れも中程度の共力度を示し、benzenehexol のヘキサメチルエーテルもこれに近い共力効果をもっている。なおベンゼン核上のメトキシ基数の増加は共力度を増加せしめる傾向が認められ、著者¹⁾の報告と一致する。しかし芳香環以外の脂肪族化合物では、分子中にメトキシ基数が多いことは、必ずしも共力効果を大ならしめる要因とはならず、メトキシ基の外に疎水性のメチルあるいはメチレン基ならびに親水性の水酸基の存在も、共力効果の増進に寄与しているものと思われる。

Table 2. Degrees of synergism of polyol methylethers for knockdown effectiveness of pyrethrins and allethrin against mosquito larvae and adult houseflies.

| Compound | Degree of synergism for K-D | | | |
|----------|-----------------------------|-----------|------------------|-----------|
| | Mosquito larvae | | Adult houseflies | |
| | Pyrethrins | Allethrin | Pyrethrins | Allethrin |
| I | 1.48 | 0.82 | 1.15 | 8.81 |
| II | 1.39 | 1.94 | 1.62 | 7.66 |
| III | 1.36 | 0.77 | 0.90 | 5.69 |
| IV | 1.28 | 1.89 | 1.38 | 9.82 |
| V | 1.29 | 2.25 | 0.90 | 15.97 |
| VI | 1.71 | 2.00 | 1.12 | 1.50 |
| VII | 1.16 | 1.19 | 0.99 | 6.94 |
| VIII | 1.14 | 1.87 | 1.41 | 18.41 |
| IX | 1.09 | 1.08 | 1.49 | 14.30 |
| X | 1.24 | 1.20 | 2.22 | 11.01 |
| XI | 0.67 | 0.72 | 1.95 | 9.29 |
| XII | 0.87 | 1.07 | 1.68 | 9.55 |
| XIII | 1.77 | 1.15 | 1.92 | 8.71 |
| XIV | 0.76 | 1.01 | 1.60 | 7.31 |
| XV | 1.68 | 0.62 | 0.42 | 0.65 |
| XVI | 2.16 | 1.05 | 0.79 | 0.91 |
| XVII | 1.18 | 0.14 | 1.37 | 0.93 |
| XVIII | 0.82 | 0.44 | 0.89 | 0.91 |
| XIX | 1.40 | 1.07 | 0.81 | 0.71 |
| XX | 2.07 | 0.62 | 4.95 | 3.85 |
| XXI | 1.04 | 0.81 | 4.35 | 2.95 |
| XXII | 1.32 | 0.62 | 4.42 | 2.80 |
| XXIII | 0.67 | 0.52 | 3.49 | 2.13 |
| XXIV | 1.53 | 0.74 | 1.90 | 2.81 |
| XXV | 1.66 | 1.52 | 2.03 | 3.09 |

2. アカイエカ幼虫ならびにイエバエ成虫に対するピレスリンおよびアレスリンの致死効果へのポリオールメチルエーテル類の共力効果

前記の実験方法によって、ピレスリンおよびアレスリン単剤ならびにこれらに8倍量の各ポリオールメチルエーテル類を混和した乳剤あるいはアセトン溶液を、アカイエカ幼虫あるいはイエバエ成虫に適用し、24時間後の致死率から薬量 (ppm; r)—致死率 (%) 回帰方程式を求め、さらにそれらから中央致死濃度あるいは中央致死薬量を算出した。これら両値から致死効果に対する各メチルエーテル類の共力度を算定した。その結果を第3表に示す。

アカイエカの幼虫に対する両ピレスロイドの致死効果力は、殆どの供試化合物は共力効果を示さず、VII, IX およびXのみ僅かに共力効果を示す。またイ

エバエに対する致死効果力への共力効果についての生物試験は、アカイエカ幼虫に対するノックダウンおよび致死効果力へ、またイエバエに対するノックダウン効果力へそれぞれ共力効果を示した7化合物についてのみ行なったが、VIII および XVI のみが両ピレスロイドの致死効果力に、またXがピレスリンの致死効果力へそれぞれ共力効果を示すにとどまった。

以上のように両昆虫のノックダウン効果力へは共力効果を示す化合物が多いが、その致死効果力には殆どそれらが共力効果を示さないことから、ポリオールのメチルエーテル類のピレスロイドに対する共力作用機構は、虫体内におけるピレスロイドの水酸化解毒の阻止に基づくものではなくて、恐らくクチクラ層を通しての殺虫剤の虫体内への浸透、さらに作用点へのそれらの到達を促進する作用によるものではないかと想像せ

Table 3. Degrees of synergism of polyol methylethers for lethal effectiveness of pyrethrins and allethrin against mosquito larvae and adult houseflies.

| Compound | Degree of synergism for kill | | | |
|----------|------------------------------|-----------|------------------|-----------|
| | Mosquito larvae | | Adult houseflies | |
| | Pyrethrins | Allethrin | Pyrethrins | Allethrin |
| I | 0.67 | 0.96 | — | — |
| II | 0.66 | 1.16 | — | — |
| III | 0.55 | 0.97 | — | — |
| IV | 0.77 | 1.30 | 1.08 | 0.92 |
| V | 0.70 | 0.76 | — | — |
| VI | 0.59 | 0.89 | — | — |
| VII | 1.39 | 1.37 | — | — |
| VIII | 0.58 | 1.02 | 1.20 | 1.66 |
| IX | 1.77 | 1.25 | 1.19 | 1.07 |
| X | 1.80 | 1.14 | 1.36 | 0.88 |
| XI | 0.59 | 1.12 | 1.06 | 1.06 |
| XII | 1.09 | 0.84 | — | — |
| XIII | 0.58 | 0.92 | — | — |
| XIV | 0.86 | 0.97 | — | — |
| XV | 0.24 | 1.10 | — | — |
| XVI | 0.53 | 0.73 | 1.49 | 2.30 |
| XVII | 0.29 | 1.04 | — | — |
| XVIII | 0.60 | 1.08 | — | — |
| XIX | 0.33 | 1.08 | — | — |
| XX | 0.49 | 1.04 | 1.13 | 1.11 |
| XXI | 0.58 | 1.21 | — | — |
| XXII | 0.28 | 1.08 | — | — |
| XXIII | 0.41 | 0.82 | — | — |
| XXIV | 0.56 | 1.23 | — | — |
| XXV | 0.87 | 1.06 | — | — |

られる。

3. イエバエ成虫に対する蚊取線香燻煙中のピレスリンおよびアレスリンのノックダウン効力へのポリオールメチルエーテル類の共力効果

蚊取線香の主剤であるピレスロイドは最近殆ど全部合成ピレスロイドであるアレスリンによって置き換えられているが、一般に市販の合成共力剤は天然ピレスリンにはかなり有効であるが、アレスリンに対しては効力が劣り、また線香としての使用の場合は、燃焼という現象を伴うため、難揮発性および熱安定性をもつ化合物が望ましい外、燻煙の際有毒化合物あるいは異臭の発生を伴ない易い有機塩素系あるいは含窒素系の共力剤の使用を避けたい。さらに蚊取線香の燻煙においてピレスロイドに共力効果を示す化合物としては著者⁸⁾によるエゴノールならびに林ら⁹⁾による S-

421 および MGK-F 5026 以外知られておらず、現在さらに有効な共力剤が要望せられている状態であるので、前項の生物試験において共力効果の認められた VIII, IX および X の 3 種をとりあげ、蚊取線香中にアレスリンの 4 倍量のこれらを混用し、イエバエに対する 48 分以内におけるノックダウン効果から、その中央ノックダウン時間を求め、さらにそれら値から各メチルエーテル類の共力度を算定し、第 4 表に示すような結果を得た。

すなわち 3 供試化合物とも、アレスリンにその 4 倍量を混和した線香では、全く共力効果を示さない。イエバエに対する撒粉降下装置法では、3 化合物何れもがかなり強い共力効果を示し、また VIII がイエバエに対するアレスリンの致死効果に、さらに IX および X がアカイエカ幼虫に対するピレスリンの致死効果に、そ

Table 4. Degrees of synergism of polyol methyl-ethers for knockdown effectiveness of pyrethrins and allethrin in mosquito coil against adult houseflies.

| Compound | Degree of synergism for K-D Pyrethrins | Degree of synergism for K-D Allethrin |
|----------|--|---------------------------------------|
| VIII | 0.98 | 0.96 |
| IX | 1.04 | 0.94 |
| X | 1.00 | 0.96 |

それぞれ共力効果を示したのに、本実験の場合は全く効果がみられなかったのは、線香の燃焼熱によるメチルエーテルの速やかな揮散損失、あるいは熱分解を受けたことによるものと想像せられる。

総 括

アカイエカの幼虫ならびにイエバエの成虫を用いる、ペトリー皿法、撒粉降下装置法、局所適用法および蚊取線香燻煙法によって、ピレスリンならびにアレスリンのこれら昆虫に対するノックダウンならびに致死効力への25種のポリオールメチルエーテル類の共力効果を検討した。

アカイエカの幼虫に対する両ピレスロイドのノックダウン効力へは、一般に強い共力効果をもつものは少なく、炭素数の少ないメチルエーテルで、分子中にメトキシ基の外、メチレンあるいはメチル基を有する化合物に共力効果がみられる。

イエバエに対する両ピレスロイドのノックダウン効力へは、強い共力効果を持つメチルエーテル類が多く、特に I, II, III, IV, V, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII および XIV の共力度は甚だ高い。しかし tetritol および pentitol のメチルエーテル類は全く共力効果を示さず、むしろ脂肪族あるいは脂環族の hexitol および benzenehexol のメチルエーテル類が中程度の共力度を示す。これら共力効果を示す化合物は、一般にピレスリンに対するよりもアレスリンに対する共力度の方が大きい傾向を示す。

化学構造から考察すると、分子中にメトキシ基の数の多いことは必ずしも共力度を大ならしめる条件とはならず、メチル、メチレンあるいは水酸基のような疎水基および親水基が共存することも共力効果の増進に寄与するものようである。

両ピレスロイドによるアカイエカの幼虫の致死効力へは、VII, IX および X 以外は全く共力効果を示さず、また両ピレスロイドのイエバエの致死効力へも VIII および XVI, さらにピレスリンに対して X がそれぞれ共力効果を示す。また蚊取線香では、両ピレスロイドのイエバエに対するノックダウン効力へ VIII, IX および X は何れも全く共力効果を示さず、これらメチルエ

ーテル類は燻煙の際熱分解を受けたものと思われる。

以上のことからポリオールのメチルエーテル類のピレスロイドに対する共力作用機構は、昆虫クチクラ層から虫体内への薬剤の浸透の促進にあるのではないかと想像せられる。

文 献

- 1) 松原弘道：岐阜大農研報 9, 130 (1958).
- 2) Kerr, R. W.: *Commonwealth Sci. Ind. Res. Org.*, 261, 1 (1951).
- 3) Beroza, M. and W. F. Barthel: *J. Agr. Food Chem.*, 5, 855 (1957).
- 4) Morefield, H. H. and M. H. Weiden: *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 22, 425 (1964).
- 5) Wilkinson, C. F.: *J. Agr. Food Chem.*, 15, 139 (1967).
- 6) 笠井 勉：防虫科学 30, 73 (1965).
- 7) Matsubara, H.: *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 50, 197 (1972).
- 8) 松原弘道：防虫科学 17, 37 (1952).
- 9) 林 晃史, 多賀 章：防虫科学 27, 48 (1962).

Summary

The comparative values of 25 polyol methyl-ethers as synergists with either pyrethrins or allethrin were evaluated in both tests of the knockdown and lethal effectiveness against adult houseflies, *Musca domestica* L. by the settling dust apparatus, mosquito coil smoke or measured drop methods, and against larvae of the common house mosquito, *Culex pipiens pallens* Coqui. by the Petri-dish method.

In the assay of the knockdown effectiveness against mosquito larvae, several methylethers containing the methyl or methylene radical in addition to the methoxy group showed appreciable synergism with both pyrethrins and allethrin. In the case of the same effectiveness against houseflies, many methylethers tested were found to be synergistic markedly with each of pyrethroid, especially ethylene glycol monomethylether, ethylene glycol dimethylether, 1,1-dimethoxyethane, 2,2-dimethoxypropane, 1-methoxy-2-propanol, trimethylene glycol monomethylether, trimethylene glycol dimethylether, 1,2-epoxy-3-methoxypropane, glycerol 1-monomethylether, glycerol 2-monomethylether, glycerol 1,2-dimethyl ether and glycerol 1,3-dimethylether showed

strong synergistic effect. Furthermore, hexamethylethers of aliphatic, alicyclic or aromatic hexols were showed moderate synergism, however tetra- or pentamethylethers of tetritols or pentitols did not exhibit any synergism. In general, the combination of allethrin with methylethers showed a higher order of synergism than the similar combination of pyrethrins with the same ethers.

In the assay of the lethal effectiveness against mosquito larvae, all compounds did not show any synergism with each pyrethroid except trimethylene glycol monomethylether, 1,2-epoxy-3-methoxypropane and glycerol 1-monomethylether. In the case of the same effectiveness against houseflies, each pyrethroid was synergized with trimethylene glycol dimethylether and tetra-O-methylpentaerythritol, and also pyrethrins were synergized with glycerol 1-monomethylether

similarly.

In the assay of the knockdown effectiveness of mosquito coil smoke against houseflies, trimethylene glycol dimethylether, 1,2-epoxy-3-methoxypropane and glycerol 1-monomethylether did not show any synergism with each pyrethroid.

From the standpoint of chemical structure, increase of synergistic activities in aliphatic or alicyclic polyol methylethers was resulted by introduction of both hydrophobic and hydrophilic radicals such as methyl, methylene or hydroxy radicals into the molecule, but not by the number of methoxy substituent.

It was thought that the mode of synergistic action of polyol methylethers with each pyrethroid is due largely to the increasing of the penetration of the insecticides into the insect cuticle.

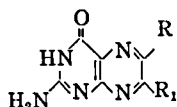
抄 録

蝶の翅の抗腫瘍性物質

Butterfly Wing Antineoplastic Agents. G. R. Pettit *et al.* *Experientia*, 28, 381 (1972).

抗腫瘍性物質を開発するために、種々の陸棲、海水棲節足動物の構成成分をしらべた。予備的実験から鱗翅目のシロチョウ科の蝶が、このような効力をもつ物質を含有している可能性のあることを示した。

アジアに多いムモンウスキチョウのエタノール抽出成分が、米国立癌研の Walker 256 carcinoma 腫瘍 (ハツカネズミ) に行なった実験で400mg/kgの給与で71%の阻止率を示した。そこで25万匹のムモンウスキチョウを頭、胸、腹、翅にわけて、それぞれ抽出し、抗腫瘍性の検討を行ない、翅に効力のあることがわかった。1517gの翅からリグロイン可溶部 50g, 50%エタノール可溶部 51g, 95%エタノール可溶部 53gが得られる。この95%エタノール可溶部を種々の溶媒系で分配を行ない、さらにセフデックスカラムで精製して isoxanthopterin (Ia) が有効成分であることが確認された。



- Ia, R=H, R₁=OH
- b, R=OH, R₁=H
- c, R=OH, R₁=CH₃
- d, R=COOH, R₁=H
- e, R=H, R₁=COOH
- f, R=OH, R₁=CH₂COCOOH

Ia は、90mg/kg で71%の阻止率を示した。Ia は、モンシロチョウにも存在することが認められたので、抽出法を改良して稀アンモニアで抽出しセフデックスで分離した。さらに Ia の他に、xanthopterin (Ib) も確認された。その他にも微量ながら Ic, Id, Ie, If の存在が推測できたので、これらの合成物を生物検定したが、活性のあるものは認められなかった。

以上のことから、昆虫プテリジン化合物は、抗腫瘍剤のドラッグデザインの出発点とみなすことができる。

(高橋正三)