

- 71) Stay, B. and L. M. Roth: *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 53, 79 (1960).
 72) Takahashi, S. and C. Kitamura: *Appl. Ent. Zool.*, 7, 133 (1972).
 73) Volkov, Yu. P., V. D. Poleschuk, V. G. Zharov and V. Vachkov: *Med. Parazitol. Parazit. Bolez.*, 36, 45 (1967).
 74) Wakabayashi, N.: *J. Org. Chem.*, 32, 489 (1967).
 75) Wendelken, P. and R. H. Barth: *Psyche*, 78, 319 (1971).
 76) Warthen, J. D., W. A. Jones and M. Jacobson: *J. Econ. Ent.*, 65, 1760 (1972).
 77) Wharton, D. R. A., E. D. Black, C. Merritt, Jr., M. L. Wharton, M. Bazinet and J. T. Walsh: *Science*, 137, 1062 (1962).
 78) Willis, E. R.: *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 59, 514 (1966).
 79) Willis, E. R., G. R. Riser and L. M. Roth: *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 51, 53 (1958).
 80) Willis, E. R. and L. M. Roth: *Ann. Ent. Soc. Amer.*, 52, 420 (1959).
 81) Yamamoto, R.: *J. Econ. Ent.*, 56, 119 (1963).

抄 録

アルキルピラジン：アリの警報物質

Alkylpyrazine: Alarm Pheromones in Ponerine Ants. J. W. Wheeler and M. S. Blum, *Science*, 182, 501-503 (1973).

Odontomachus hastatus, *O. brunneus*, *O. clarus* の働きアリをおどかすと、大顎腺から、チョコレート様の臭いを分泌する。

これらの働きアリの頭を、塩化メチレンあるいは、*n*-ペンタンで抽出し、ガスクロ直結質量分析計で分析した。

O. hastatus のフラグメンテーションパターンは、2,5-dimethyl-3-isopentyl pyrazine のそれと似ている。ココアの芳香としては、2,5-dimethyl-3-alkyl pyrazine が知られているが、2,6-dimethyl-3-alkyl

pyrazine も同様のマスパターンを示すので両方の誘導体を、合計12種類合成し、マスパターンと、ガスクロマトグラフでの相対保持時間から、構造の同定を行った。

その結果、表に示すような化合物が、それぞれの種の大顎腺の内容物であると同定された。

Pyrazine を浸ませたロ紙をコロニーの働きアリの前におくと、働きアリは、大顎を90度の角度に拡げて、ロ紙に近づき、ロ紙に飛びかかる。

また、これらの pyrazine は、Fire ant (*Solenopsis invicta*) の働きアリに対し、顕著な忌避効果を示した。したがって、これらの物質は警報と同時に、防禦にも働いていることがわかる。(北村実彬)

昆虫の種類	化合物名	含有量(%)
<i>O. brunneus</i>	2,6-dimethyl-3- <i>n</i> -pentyl pyrazine	91
	2,6-dimethyl-3- <i>n</i> -butyl pyrazine	7
	2,6-dimethyl-3- <i>n</i> -propyl pyrazine	1.4
	2,6-dimethyl-3-ethyl pyrazine	0.6
<i>O. hastatus</i>	2,5-dimethyl-3-isopentyl pyrazine	77
<i>O. clarus</i>	2,5-dimethyl-3-isopentyl pyrazine	major
	2,5-dimethyl-3-ethyl pyrazine	minor

抄 録

Sex Pheromone: Codling Mothに含まれる (E, E)-8, 10-Dodecadien-1-ol.

Sex Pheromone: (E, E)-8, 10-Dodecadien-1-ol in the Codling Moth. Morton Beroza, Barbara A. Bierl, *Science*, 183, 89 (1974).

Roelfs 等は、EGA を使ったモデル物質と pheromone 抽出物との比較により、Codling Moth の sex pheromone を (E, E)-8, 10-Dodecadien-1-ol と決定した。そして合成 pheromone (codlelure) と蛾抽出物の中の活性部は GLC の保持時間が一致し、野外でも codlelure が雄を誘引することを見出ししている。しかし McDonough 等が codling moth 抽出物から codlelure を単離し得なかったことなどからその存在が疑われていた。今回、GC-MS とコンピューターを利用した検索により、最少限度精製した codling moth 抽出物から codlelure と同じ Mass スペクトルを同一保持時間に得、その存在を確認した。

雌 codling moth 腹部抽出物を Silica gel で精製し、codlelure を目安にして30% ether in hexane 流出部の第1 (100ml)、第2 (50ml)、fraction と第3 fraction (50ml) をとり、それぞれの半分を N_2 気流中 $20\mu l$ に濃縮、45匹相当量を GC-MS に inject し codlelure の保持時間の前後約1分間を2秒毎にスペクトルをとった。m/e 182 (codlelure の分子イオンピーク) の幅を、3つの fraction のスペクトル番号の関数としてコンピューターで plot してみると、第1、第2 fraction で codlelure の保持時間に peak を示すが第3 fraction には peak はみられない。この peak の頂点での mass スペクトルと codlelure の mass スペクトルはよく一致し、第2 fraction の GLC (5% Carbowax 20M) で codlelure の保持時間に peak がみられる。第1、第2 fraction の残りの半分を一緒にして、硝酸銀シリカゲルカラム (Adsorbisil CABN) にかけて、codlelure と同じところに流出してくる fraction は上述したコンピューター GC-MS 法で codlelure と同じ保持時間に peak を示す。以上のような知見は Roelfs らの決定した化学構造に強い確証を与えるものである。

また、蛾から codlelure が単離されなかったことについては、この pheromone が非常に不安定で、例えば純粋 pheromone を薄い皮膜として室温で空気や光にさらして2~3日放置しておくとも codlelure が全く検知できなくなるということによると思われる。

(中島修平)

マイマイガ脂肪酸より誘導された抗ガン剤 "Disparolone".

Disparolone, a Novel Tumor Inhibitor Derived from the Gypsy moth *Porthetria dispar* (L.). M. Jacobson and Ch. Harding, *Experientia*, 29, 783 (1973).

昆虫や植物起源の昆虫誘引物質の研究に付随して、その精製過程で生じた各画分の抗ガン性の調査を、Maryland の Bethesda にある国立ガン研究所に委託した。

マイマイガ雌虫体より性誘引物質活性を持たない遊離および結合タイプの脂肪酸を大量に得た。この画分の $LiAlH_4$ による還元生成物も活性を持たなかった。しかしこの生成物は抗ガン性の試験の結果ラットの Walker intramuscular carcinosarcoma 256 (WA) に対し *in vivo* で阻止効果を有することが判明した。この物質の単離、同定法は以下の通りである。

10万頭のマイマイガの雌虫体より、結合タイプの脂肪酸52gを得、それを7gの $LiAlH_4$ で還元し、49gの黄色油状物を得た。これはガンに対し400mg/kgの濃度でその発育を阻止した。ケイ酸カラムにかけ m. p. $25^\circ C$ 、1.9gの、300mg/kgで活性を有する画分を得この画分は g. l. c 分析で単一物質であることが確認された。元素分析の結果分子式は、 $C_{16}H_{30}O_2$ でありまた IR 分析により第一級アルコール基、ケトンカルボニル基およびシス型炭素炭素二重結合の存在が認められた。ケトンカルボニル基の存在は、最初の $LiAlH_4$ による還元の際にその量が不足したことに起因することが、再度 $LiAlH_4$ 還元をし、diol を得たことにより明らかになった。

Disparolone と名づけられたこのケトアルコールは KIO_4 - $KMnO_4$ 酸化により hexanoic acid および $C_{10}H_{18}O_4$ の hydroxy keto acid を生成しその二重結合は10位と11位に存在することが判明した。またその hydroxy keto acid を $NaBH_4$ で還元し生成物として hydroxy acid でなく hydroxy lactone を得、このラクトンは IR 分析で $1770cm^{-1}$ に吸収を有するため、4, 10-dihydroxy decanoic acid の γ -lactone であると決定された。以上の結果より、disparolone は (z)-7-oxo-10-hexadecene-1-ol であると決定され、また合成物との種々の比較により同一性が確認された。Disparolone の抗ガン活性は比較的低いが、ケトアルコールとして抗ガン性が見出された最初のものである。

(山岡亮平)