

抄 録

Dopamine 3-O-Sulphate : 昆虫クチクラの硬化時に見られる代謝物

3-O-Hydrosulphato-4-hydroxyphenylalanine (Dopamine 3-O-sulphate) : A Metabolite Involved in the Sclerotization of Insect Cuticle. R.P. Bodnaryk, P.C.J. Brunet, *Biochem. J.*, 138, 463~469 (1974).

脊椎動物や昆虫に存在するフェノールやフェノール性アミンの硫酸エステルは排泄物中に多量に存在することから、それらは排泄代謝物であるという考えが通説になっている。一方、昆虫クチクラの硬化には、*o*-dihydroxybenzene 誘導体の酸化と蛋白との反応が関与していると考えられている。しかし、筆者は、脱皮直後のワモンゴキブリ (*Periplaneta americana* (L.)) に dopamine 3-O-sulphate が多量に存在することを見出し、それが、昆虫クチクラの硬化に重要な役割を果たしていると推論している。すなわち、脱皮直後の4~5令若虫には 0.82 $\mu\text{mole/g}$ wet wt., 脱皮直後の成虫には 0.87 $\mu\text{mole/wet wt.}$ の dopamine 3-O-sulphate が存在していたが、それは脱皮後4~5時間のうちに約30%になり、さらに、脱皮後16時間では極く少量しか存在しなかった。また、脱皮直後のワモンゴキブリに ^{14}C -dopamine 3-O-sulphate を注射すると、その約40%の放射能はクチクラに蓄積したが、dopamine 3-O- ^{35}S sulphate は $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ と同じく、1%以下しか硬化したクチクラにとり込まれなかった。このことは、dopamine 3-O-sulphate が直接クチクラにとり込まれるのではなく、加水分解によって生じた dopamine がクチクラにとり込まれたことを示している。このような事実より、筆者は、dopamine が indole 誘導体への変換からの保護のために dopamine 3-O-sulphate になり、これが加水分解されたあと、クチクラの硬化に関与していると考えられている *N*-acetyldopamine の前駆体になるものと推論している。ショウジョウバエの幼虫の成長時に tyrosine *O*-phosphate が蓄積し、蛹殻の硬化に際してそれが加水分解され、生じた tyrosine が dihydroxyphenylalanine, dopamine, *N*-acetyldopamine になる事実より、ワモンゴキブリの場合のこのような推論が妥当であると述べている。

(西村勤一郎)

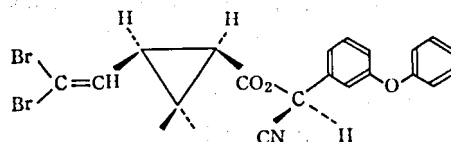
合成ピレスロイド : 新しいオーダーの活性

Synthetic Insecticide with a New Order of Activity. M. Elliot, A. W. Farnham, N. F. Janes, P. H. Needham, D. A. Pulman, *Nature*, 248, 710~711 (1974).

最も強力な活性を持ったピレスロイド系殺虫剤が合成された (LD_{50} 0.0003 $\mu\text{g/insect}$ = 0.03 mg/kg). それは、(1R, *cis*)-2, 2-dimethyl-3-(2, 2-dibromovinyl)-cyclopropane carboxylic acid と 3-phenoxybenzaldehyde cyanhydrin ((\pm)- α -cyano-3-phenoxybenzyl alcohol) とのエステルである。このエステルのヘキサン溶液から、2カ月冷却したのち結晶を析出させ、さらに再結晶を行なうと純粋な物質を得る (m. p. 100°C ; 質量分析より M. W. 503 ; NMR CH (CN) τ 3.64).

W/W basis でアセトン溶液の局所塗布法により殺虫活性を調べた。モル当りの活性で比較するとこの物質は mustard beetles に対して、bioresmethrin (5-benzyl-3-furylmethyl(+)-*trans*-chrysanthemate M. W. 338 ; LD_{50} 0.005 $\mu\text{g/insect}$) の24倍、pyrethrin I の15倍の活性を持っている。また houseflies に対しては、bioresmethrin (LD_{50} 0.006 $\mu\text{g/insect}$) の34倍、pyrethrin I の1,700倍である。Houseflies に対する活性は共力剤 sesamex (2 $\mu\text{g/insect}$) によってさらに高められる (LD_{50} 0.00034 \rightarrow 0.000018 $\mu\text{g/insect}$ = 0.002 mg/kg). すなわち共力係数は18であり、もっと活性の低いピレスロイドにみられる値に近い。その他 *A. stephensi* (female) や *G. austeni* (mixed sex) に対しても bioresmethrin の約45倍の活性を持っている。

絶対配置は不斉合成の結果 (X線による最終的な決定は行なわれていないが)、Sと決定された。すなわち、強力な殺虫効果を持つ物質は [α] $_D$ +15.6° であり [S]- α -cyano-3-phenoxybenzyl *cis*-(1R, 3R)-2, 2-dimethyl-3-(2, 2-dibromovinyl)cyclopropanecarboxylate である。(下図のとうり)



(中川庄次)