

【121】

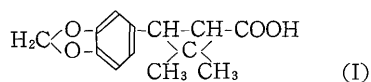
氏 名	武 居 三 郎
	たけ い さぶ ろう
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 3 2 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 36 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	ピレトリン類縁化合物の合成およびその殺虫力に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 島 稔 教 授 三 井 哲 夫 教 授 小 野 寺 幸 之 進

論 文 内 容 の 要 旨

除虫菊の殺虫成分ピレトリン類は、シクロプロパン環をもった酸成分（菊酸類）と、シクロペンテノン環をもったアルコール成分（レスロロン類）との、おのおの2種類ずつの組み合わせからできる4種類のエステル混合物で、それらの化学構造はすでに決定された。

ピレトリン類は特殊な化学構造をもっているから、化学構造と殺虫力の関係を調べるためには大変興味ある対象となるので古くから多くの類縁化合物が合成され、それらの化学構造と殺虫力の関係が研究されてきた。その結果アルコール成分のほうは天然のものと異なったものでしかも天然ピレトリン以上の強い殺虫力を有する化合物が発見されたが、酸成分で菊酸類以外のもので天然品と匹敵するような強い効力をもつ化合物は未だ発見されなかった。そこで著者は現在までに行なわれた多くの研究を再検討して、殺虫力を示すために酸成分が具備しなければならない条件を調べ、その条件をみたすような新しい酸成分を合成してその効力を試験し、今まで不明であった酸成分の化学構造と殺虫力の関係を明らかにせんとしたもので、本論文はその成果を3章にまとめたものである。

著者はまず酸成分の骨格を形成するシクロプロパンカルボン酸の合成法を種々検討して、二重結合をもった化合物に銅粉を少し加え、必要に応じて温度規制と溶剤をかねて石油を加え、110~120°C でジアゾ酢酸エチルエステルを滴下し、反応終了後得られたエステルを加水分解して、目的とするシクロプロパンカルボン酸類を合成した。著者はこの方法で数多くのカルボン酸を合成し、これらを(±)アレスロロンエステルとした後イエバエを用いて殺虫試験を行なった。著者が新しく合成した酸のうち2,2-ジメチル-3-(3',4'-メチレンジオキシフェニル)-シクロプロパン-1-カルボン酸 (I) を酸成分としたものは、天然ピレトリン類と同程度の殺虫力を示した。



つぎにこれら殺虫力を示す一連の構造類似の酸成分について、その化学構造と殺虫力の関係を調べ酸成分が殺虫力を示すための必要条件を明らかにした。またこれらの中で最も殺虫力の強い酸（I）について、その幾何異性体を分別してそれぞれの幾何構造を決定し、酸成分の幾何構造と殺虫力の関係を詳しく調べた結果、シクロプロパン環に関してメチレンジオキシフェニル基とカルボキシル基が trans 型のものは cis 型よりも 2 倍もの強い殺虫力を示すことを見つけた。また trans 酸について光学分割を行ない、得られた光学異性体の絶対構造を確定し、酸成分の絶対構造と殺虫力の関係を調べた結果、(+)酸を酸成分とするものは(-)酸のそれに比べて20~30倍も強い殺虫力を示すことを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

除虫菊の殺虫成分ピレトリン類はその卓越した殺虫力、比類なき速効性、人畜に対する無毒性など殺虫剤として理想的な性質を具備しているため、古くから用いられ、多くのすぐれた合成殺虫剤の出現した今日でも、なおその需要は年々増加している。

ピレトリン類はきわめて特殊な構造をもつエステルであるので、その化学構造と殺虫力の関係については多くの研究が行なわれ、アルコール成分については天然品と劣らぬ効力をもつアレスロロンのようなものが発見されたが酸成分についてはそのようなものは全く得られず、菊酸類の化学構造がピレトリン類の殺虫力に大きい影響をもっていることが判り、天然菊酸類より強い殺虫力を示す他の酸成分の出現は困難視されていた。

本論文の著者はこの問題を解決するためにまず現在までに行なわれた研究結果を詳細に検討し、一方これまで生理作用を有することがわかっていたメチレンジオキシフェニル基に着目してこの基をもつ種々なシクロプロパンカルボン酸類を合成してその効力を調べたところ、2,2-ジメチル-3-(3',4'-メチレンジオキシフェニル)-シクロプロパンカルボン酸を酸成分とするアレスロロンエステルが天然ピレトリン類と同程度の強い殺虫力を有することがわかった。このように強い殺虫力を示す酸成分は現在までに得られていない、この発見はピレトリンの化学に一大進歩をもたらしたものと言える。

つぎに著者はこの物質の幾何異性体を分離してそれぞれの幾何構造を確定した後殺虫試験を行ない、trans 型のものが cis 型のものより強い効力を有することを見つけているが、これはこれまでにピレトリン類およびその類縁化合物の酸成分について得られた結果と同一であり、その幾何構造と殺虫力の関係について重要な示唆を与えるものである。またこれと同様なことを光学異性体についても行なって(+)酸のものが(-)酸よりもはるかに強い殺虫力を有することを明らかにし、ピレトリン類と同様、酸成分の絶対構造の相違は幾何構造よりも殺虫力に大きい影響を与え、その効力の強いほうの酸成分の絶対構造は天然のものと同一であることを明らかにした。

以上のように本論文の著者は現在まで不可能のように考えられていた天然菊酸類以外の酸成分で天然物と同程度の強い殺虫力を有するものを初めて合成することに成功し、その幾何構造および絶対構造が殺虫力に大きい影響を有することを明らかにして、ピレトリン類の化学構造と殺虫力の関係を解明することに大いに貢献した。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。