

綜 説

Chemie über den Sexuallockstoff der Insekten. Akikazu HATANAKA (Institut für chemische Forschung der Universität Kyoto) *Botyu-Kagaku*, 28, 110 (1963).

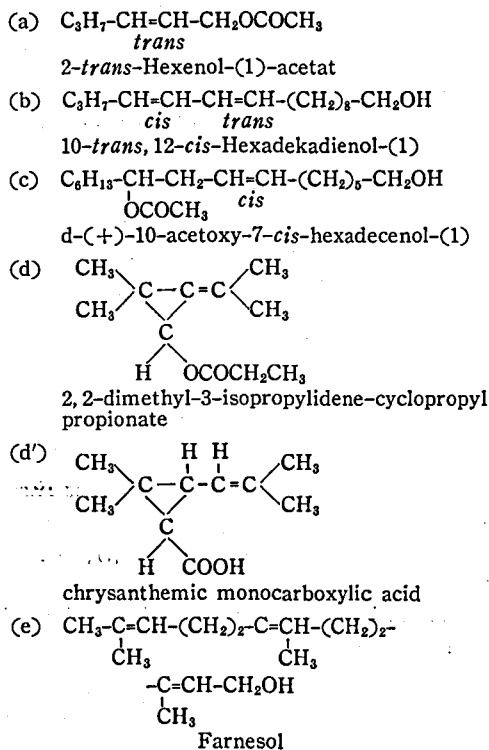
17. 昆虫の性誘引物質の化学 畑中 頭 和 (京都大学 化学研究所)

- はじめに
- カイコ蛾およびマイマイ蛾の研究
- 性誘引物質と単離
- 構造決定
- 合 成
- 化学構造と誘引性
- 生物試験
- おわりに

1. はじめに 1959年 Butenandt らは1つの生物体が体外に分泌しそれが同種の他の個体に受け入れられて特有の反応を誘起する物質に対して“Pheromon”という新しい名称を与えた¹⁾。Pheromonとはギリシャ語の *pherein* (運搬) と *horman* (興奮) に由来するもので個体間の化学的使者とも云うべきものである。この場合微量で作用することが必要条件である。この表現は *hormone*, *gamone* (受精物質) あるいは *termone* (性決定物質) 等々と同じ概念に属する。Pheromonはその作用点に於て嗅覚作用 Pheromon と経口作用 Pheromon とに分けられる。前者は具体的には特有の香気物質を指し蜂類や蛾類にみられる。例えばマルハナ蜂 (*Hummeln*) や スズメ 蜂 (*Wespen*)²⁾ は自からの香気物質で標識したみちに沿って飛ぶ。蛾類に就いても同じような現象が知られている³⁾。また蛾類ではカイコ蛾 (*Bombyx mori* L.) の♀の分泌する Pheromon はを誘引する性質をもつ。一方経口作用 Pheromon は味覚によって表現される。例えば密蜂の女王物質などはこれに属する⁴⁾。このうち特に興味をひくのは性に特有の Pheromon 類の研究であり、所謂性誘引物質として昆虫界に広くみられ、蛾類に就いて特に詳細な研究がなされている。これらの物質に就いてはつい先頃までは化学的には全く知られていなかったが生物学的な現象はかなり古くから知られていた。例えばヤマユの一種 (*Sturmia pavonia* L.) の脱皮直後の♀は6.5時間で127匹の♂を誘引し⁵⁾、中国産のカイコ蛾の♂は列車で運んで4km離れたところで放つと出発点のカゴに飼われている♀のところへその40%が、11km離れたところからは26%が舞い戻った⁶⁾。ヒマサン蛾 (*Philosamia cynthia* Dr.) の♀は2.4kmの地にいる♂を誘う⁷⁾等の例がある。しかしその作用物質の構造に就いてはここ数年の間にやつと5つの例が確認されたに過ぎない。即ち1957年 Butenandt⁸⁾ らはタイワンタガメ (*Lethocerus indicus*, *Belostoma indica*) の♂が♀を誘引する物質の構造を決めた。また約20年間の研究の結果次の2つの研究が成就した。その1つは Butenandt ら⁹⁾ によつて決定された

カイコ蛾 (*Bombyx mori* L.) の♀の分泌する物質 Bombykol で他の1つは Jacobson ら¹⁰⁾ によるマイマイ蛾 (*Portheria depar* L.) の Gyptol である。1963年にはワモンゴキブリ (*Periplaneta americana* L.) の♀の性誘引物質¹¹⁾ が、またマルハナ蜂 (*Bombus terrestris* L.)¹²⁾ のその構造が各々決定された(第1図a~e)。これらの構造式をみるとまず(a)は2-*trans*-Hexenyl 基をもっており、その前駆物質はおそらく2-*trans*-Hexenol-(1) か 2-*trans*-Hexenal-(1) (*Blätteraldehyd*) であろう。(e)は Farnesol で先の *Blätteraldehyd* およびこの Farnesol は共に広く植物界に分布しており、昆虫の摂取する餌と直接関係があるのではないかと考えられる。(d)は cyclopropan 環

第 1 図



をもち第一菊酸(d')の構造に似ている。(b)(c)の構造上の共通点はC₁₈の直鎖で第1級のAlkohol基と幾何配位に特有な二重結合即ち Bombykol は 10-trans, 12-cis, Gyptol は 7-cis をもっている点である。(b)(c)(d)に就いては生物試験が行われており各々 10⁻¹⁰γ 程度で種属的特異性をもった効力を示す¹³⁾。このように現在構造のはつきりしている性 Pheromon はわずかに5つにすぎないが比較的簡単な物質が極めて微量でいかなる増巾の原理によつて測定可能な "Aktionspotential" を生じそして極めて複雑な動作を誘起するかは不明である。この問題に就いては Wright¹⁴⁾ が "分子振動と昆虫の性誘引物質" に就いて仮説を発表している。筆者は上述の5つの性誘引物質*の研究特にカイコ蛾およびマイマイ蛾のそれを中心**に主として化学的立場から綜説を試みた。

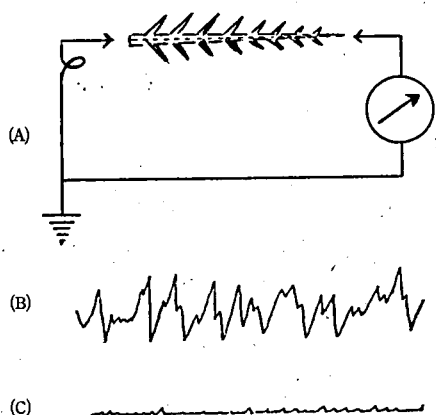
2. カイコ蛾およびマイマイ蛾の研究 Butenandt らは性 Pheromon の研究を 1939年に始めた¹⁵⁾。蛾類の♀の性 Pheromon は後腹部にある小さな分泌腺から分泌される。♂は触角によってこの香氣物質を感知し♀の存在を知る。このような特殊な作用を有する物質の助けをかりて彼らは害虫駆除を行つてみようという目的で脂溶性溶媒を用いて分泌腺から抽出される物質を純粋な形でとらえ、その化学構造を明らかにすることを試みたが成功しなかつた。一方それと併行してカイコ蛾の性誘引物質を単離し化学構造を決める研究を始めた。この種が選ばれた理由は実験室で容易に飼育でき、多量に入手できること、成虫は飼料を与える必要がないこと、飛べないこと等からである。まず♀の腹部最終節にある1対の分泌腺を切断分離し石油エーテルあるいはエタノール・エーテルで抽出しこの抽出物を系統的に分画分離することによつて粗 Pheromon を得た。1958年 2000kg の繭(約 100 万個)を入手、それから得た蛾の約半数の♀の 500,000 対の分泌腺から得た抽出物を分画することによつて純品を得、その化学構造を決め¹⁶⁾ 次いでその合成に成功した⁹⁾。一方マイマイ蛾(*Gypsy moth*)は 1869年フランスから突然アメリカの New England 地方に入り、瞬く間にアメリカ全域に拡つた¹⁷⁾。最初の頃は生きた♀をおとりとして♂を誘引したが 1913年頃から♀の腹部末端の benzene 抽出物を用いた。化学的研究は 1925 年 Harvard 大学の Bloor らによつて行われこの物質は脂溶性溶媒に良く溶け、水にわずかに溶け、ケン化さ

れないことを見出した。1944年には Haller および Acree¹⁸⁾ らは 12,000 匹の♀を benzene 抽出し分画分離して有効区分は1種の alcohol であろうと推定した。更に Acree^{19,20)} はこの区分をクロマトで精製し UV で 230, 249 および 285 mμ の吸収を示す物質を得た。1956年頃から Jacobson らはこの研究を継ぎ 500,000 の♀の嗅腺を処理してその構造を決め、次で合成した²¹⁾。このように2つの研究は共に約20年の歳月を費し多くの基礎研究の上に築かれたものである。

3. 性誘引物質の単離 i) カイコ蛾の性誘引物質²²⁾ は♀の腹部最終節にある1対の側胞(*Sacculi laterales*) から分泌しこの腺を空気中に突き出したり引込めたりして分泌を調節する。♂は約 10cm 位離れたところですでに羽を震わせて付近を探るような挙動を示し段々♀に近づき 5cm 以内になると真直ぐに♀に向つて進み交配しようとする。♀を紙の上に10分位放ち、これを取去つた後に♂を紙上においても 10~5cm 位の距離から♀の載せてあつた位置に羽を震わせながら近づきその周囲をぐるぐる廻る。まず Butenandt らはこの有効成分の単離に先立つて生物試験の方法を次の如くして決めた⁹⁾。全く飼料を与えず、最早飛び立てない約 150 頭の♂をガラス容器の中に1頭ずつ入れる。ガラス棒の先に石油エーテルだけ浸して♂の触角 1cm 手前に 1~2 秒間差出したが挙動を起さない。次にガラス棒の先端 2cm を石油エーテルに有効成分を溶かした溶液に浸して同様な試験を行うと♂は急に羽ばたきを始め激しい羽音を立てて、ガラス棒の周囲を動き廻り♀を探す挙動と交配の姿勢を示す。誘引単位は抽出液一定量例えば 1γ を石油エーテルに 10 倍稀釈法で稀めていつて上述の方法で♂の興奮状態を調べ、60~80 頭の♂の少くとも 50% が反応を示す極限濃度をもつて L. E. (Lockstoff-Einheit) とした。この試験法は 10% の濃度差がやつと識別出来る程度なので定量には不適であるが極めて簡単に実施出来る有効な方法である。気象条件等の影響を出来るだけ除くために既知の作用を呈する溶液でもつて併行して試験を行い、異つた日に少くとも 3 回繰返した。試験に用いた♂は 1~2 時間後には興奮が醒めるから繰返し供試出来る。これとは別に Schneider²³⁾ が発明した触角の電磁波振動を測ることによつてその効力を測定する方法がある。♂の触角は性 Pheromon の刺激によつて測定器に特異なグラフを示す(第 2 図 B)。この電氣的試験は先に述べた挙動試験に比べると約 10³ 倍の感度をもち計算によればわずか 10² 個の Pheromon 分子で触角の受容器に反応を起させる。性誘引物質の単離は♀の嗅気腺(*Duftdrüsen*)を含む側胞 500,000 対に水を加えて細断器にかけ細片にし、なお組織の小部分中の水分を凍結乾燥で除去し、充分乾燥した残渣をエタノール・エ

* ここに筆者の指す性誘引物質とは天然物から抽出されその構造が確認されたものについてのみいう。

** Nov. 1963, までに報告された詳細はこの2つの研究だけで他は速報である。文中化学物質等に英、独両単語を混用しているがこれは引用文献の母国語に従つたからである。

第2図 雄蛾触角のマイクロ法による感応試験²⁴⁾

A: 装置略図

B: 触角緊張度をオシログラフ上に写したもの

C: 触角静止時のオシログラフ

ーテル (3:1) で抽出し約 280g の赤褐色の不ケン化物質を得た。次で第3図の手順に従って 3.4g の少量の Sterin を含む Alkohol 部を得、これを 4'-Nitroazo-benzolcarbonsäure-chlorid で NABS-ester* とし Benzol から再結して Benzol 不溶部を除き 5.6g の NABS-ester (ケン化後の L. E. は $10^{-8}\gamma$) を得た。この Ester は含水 Aceton から分画沈澱させて A, B, C の3つの部分に分けた。A と C は一緒にして疎水珪藻土を用いて Paraffinöl および含水 Aceton で分配クロマトし Silicagel で吸着クロマトをおこないこの区分を Aceton-水で再結して Schmp. $94\sim 6^\circ$, L. E. $10^{-10}\gamma$ を与える物質を得た。B は分配および吸着クロマトをおこない Aceton-水 次いで石油 エーテルから再結して Schmp. $95\sim 6^\circ$, L. E. $10^{-10}\gamma$ の物質を得た。A と C 400mg は分配クロマトで3回繰返し第1回 76~135, 第2回 188~237, 第3回 238~310の区分の各々を溶出することによって L. E. $10^{-10}\gamma$ を示す物質 35mg を得た(第3図参照)。

ii) マイマイ蛾の性 Pheromon の系統的な研究は 1941年末から開始された¹⁸⁾。即ち 12,000 匹の♀を benzene 抽出し、これを分画分離して有効な部分を単離しこのものが cantharidin, n-caproic acid, iso-caproic acid, salicylic acid, aldehyde 等約15種の天然物と野外試験で比較して作用の異なることを確め、次で化学的研究を進めた結果目的とする物質は遊離酸基または塩基をもたずケン化の際に活性部は不ケン化部へ移行することなどが判った。更に無水フタル酸と反応して ester をつくることから1種の alcohol であると推定、酸性部からは palmitic acid を得た。これと

* 4'-Nitroazo-benzolcarbonsäure-ester

は別に Acree は 10,000 匹を処理して 12mg の粗抽出物を得、これを diethylene glycol 中 KOH でケン化したものが非常に効力を示すことを確認している。また粗抽出物を次の年の発蛾期間まで放置すると効力が急速に低下することを見出し、これを水添し 4° で保存することにより効力の低下を防げることを見出した²⁵⁾。

第 1 表

生物試験実施年度	捕獲年度	保存年数	生物試験 A, B, C, D 区分各々 ♀15コの分泌腺の切片に誘引されたもの数					
			A	B	C	D	全数	平均
1957	1947	10	7	13	21	13	54	13.5
	48	9	31	93	57	39	220	55.0
	53	4	44	53	58	50	205	51.25
	54	3	17	64	73	48	202	50.50
	55	2	24	51	71	73	201	50.25
	56	1	3	58	49	49	204	51.00
	56a	1	24	17	29	29	99	24.75
	56b	1	9	44	37	37	145	36.25

a. Spain

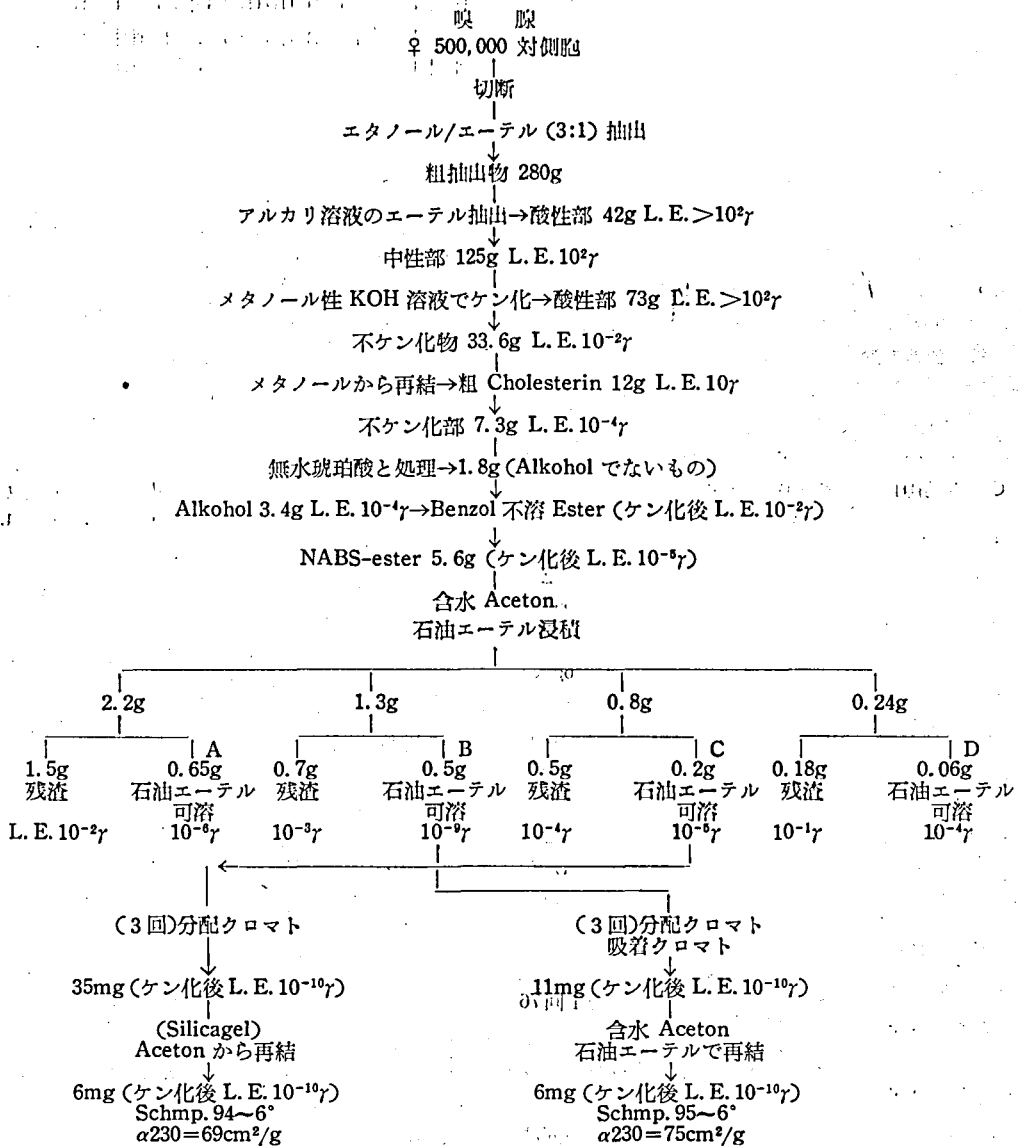
b. Yugoslavia

第1表は1957年の生物試験で抽出後直ちに水添したものは1947~1956年の9年間に効力が低下していないことを示している。1956年 Jacobson²¹⁾ らは処女♀ 200,000匹をアメリカ北東部の Connecticut州で、さらに1958年にスペインで 300,000 匹を採集した。このものの嗅腺を benzene 中で圧搾し、充分 benzene で洗滌して茶色の油状残渣を得た。これをエーテルに溶かし、5% NaOH 溶液で振盪し水層を酸性にして酸性部 105g/200,000 匹を得た。このものを LiAlH_4 で還元して alcohol を得たが活性を示さなかつた*。エーテル層は benzene におきかえて水-95% エノータルに KOH を溶かした約15%の溶液で4時間還流してかなりの活性を示す不ケン化部 [A₁] 25.8g/200,000 匹を得た。続いて 300,000 匹から不ケン化部 [B₁] 45.6g と酸性部 121.2g を得た。[A₁] は充てん剤として MgCO_3 , column 2×12 inch を用いて skelly solve B**で、更に MgCO_3 , column 2×12 inch を用いてエタノール-石油 エーテル (3:100) で分別クロマトに付し UV の 249m μ

* Butenandt らは同様な処理で得た Alcohol は活性を示すと報じている²⁶⁾。それは Jacobson のこの処理で得たものは 10-hydroxy-7-cis-hexadecenol-1 であると考え。活性度は diol になると 0 である。Butenandt の方は同様な処理で 10,12-Hexadecadienol-1 の幾何4異性体混合物でこのものは活性を示す。

** 光学分析用石油エーテルと思われる。以後石油エーテル(分)と省略す。

第3図、カイコ蛾の性 Pheromon の単離経路

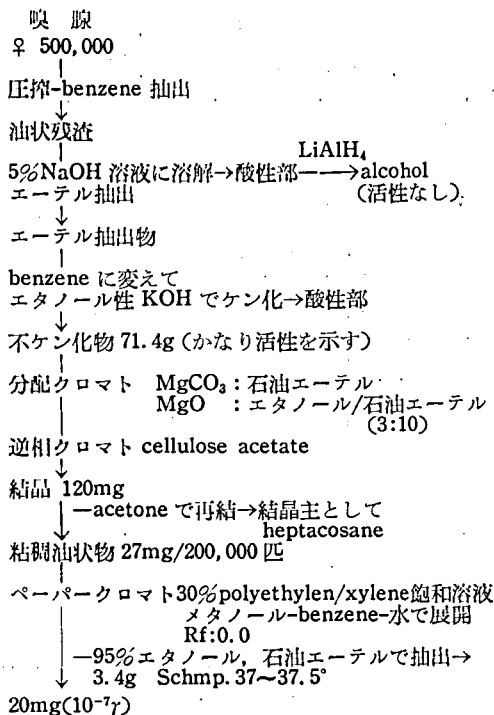


と $285\text{m}\mu$ に *absorbancy ratio* をもつ区分を得た。このものを更に cellulose acetate の逆相分配クロマトにかけ黄色の結晶性物質 120mg を得た。この結晶を極く少量の acetone に溶かし -30° で 1 晩放置すると無色の固体 92.7mg を得る。濃硫酸で処理し冷 acetone から再結して mp. $59\sim 60^\circ$ の炭化水素を得た。このものはガスクロマトで主として heptacosane であることが判った。一方 acetone 可溶部からは黄色の粘稠な油状物質 27mg [A_2] を得た。この [A_2] の処理法は次の如く改良された。即ち 125ml の acetone に溶かし 5° で生じた黄色の沈澱物を -5° でろ過し繰返し -20° まで

冷却すると炭化水素、色素、sterol 混合体 44g を得る。一方 acetone 母液は濃縮によって粘稠物質 48mg [B_2] を得た。性 Pheromon の純品の単離は 1×12 inch の Whatman No. 1 ロ紙を silicon No. 550-acetone に浸し風乾する(a)。別に同じ大きさのロ紙を 2 分間熱 polyethylene/xylene 飽和溶液に浸し風乾する(b)。この 2 つのロ紙に 1mg 粘稠物質 [A_2]/0.5ml 石油エーテルの溶液の 10ml (粘稠物質 20 γ に相当) をロ紙につけメタノール-benzene-水で 4 時間を要して展開する (22cm 上昇) と (a) の Rf 0.0, 0.07, 0.27, 1.0 (b) 0.0, 0.2, 0.34, 0.73, 1.0 に各々斑点を見出した。このう

ち活性を示すのは Rf 0.0 である。この部分を 95% エタノールを用いて 5° で、次に石油エーテルで繰返し抽出した。silicon No. 550 は活性に悪影響を示す不純物を含んでいることが判つたので [B₂] の処理はもっぱら polyethylene/xylene の方法を用いた。即ち 8×8 inch の Whatman No. 1 を polyethylene/xylene (3:10) に浸し 9×9×3.5 inch の金属性容器中 25~27° でメタノール-benzene-水 (5:1:1) で展開し、風乾後 95% エタノールと石油エーテルで繰返し抽出する。これにより 3.4 mg の白蠟状結晶 mp. 37~37.5° を得、石油エーテル可溶部からは 20 mg の無色の油状物を得た。このものは 5° で結晶し 室温で溶け紫外線照射により青い蛍光を発するが UV の吸収はない。旋光度は $[\alpha]_D^{25} +7.9^\circ$ で IR は特異吸収をもち、分析の結果は C₁₇H₃₂O₂ または C₁₈H₃₄O₃、20% polyester succinate を充てんした 4.5 フィートのカラムに流速 75ml/min の He を通じ 206° でガスクロマトを行うと retention time 42 分に 1 つのピークを認めた。このものの活性度は野外試験で 10⁻⁷γ を示す(第 4 図参照)。

第 4 図 マイマイ蛾の性 Pheromon の単離経路



iii) タイワンタガメは東南アジア、アフリカ、南アメリカなどに棲む長さ 7cm、巾 3cm の昆虫である。♂は腹部にある長さ 4cm、径 2~3cm の白色の小管から 1 種ニッケイに似た芳香性の透明な物質を平均 0.02 ml

分泌する。消化器を除き分泌腺を摘出し押しつぶしてから口過すると透明な液体を得る。

iv) ワモンゴキブリの性 Pheromon は初め Wharton²⁷⁾ が♀の成虫が這い廻つた口紙から 28μg の純品を抽出したが構造を決めるに至らなかった。Jacobson¹¹⁾ は♀の成虫を生きたまま金属性容器に入れ空気を連続的に通じて性 Pheromon をともなつて出て来た空気をドライアイスで冷却した少量の 0.1% 塩酸の入った容器へ導入して凝縮させる。このものを hexane で抽出し、黄色の半固体物質を得た。これを珪酸 column で hexane 次でエーテル-hexane (3:10) で溶出し、更にエーテル-hexane (1:1) で溶出を繰返し高い活性を示す黄色の液体を得た。純品は蒸気蒸溜によつて活性度 10⁻¹⁴γ 以下で効力を示す物質 12.2 mg を得た。この量は 10,000 匹の♀から 9 ヶ月以上費して集めた量である。

v) マルハナ蜂の性 Pheromon¹²⁾ は♀の頭部大腮腺 (Mandibeldrüsen) から分泌される。♀の頭部を Pentan で抽出し、その溶液を Silicagel を用いて溶出剤に石油エーテル・エーテル (1:1) を用い薄層クロマトで展開し Antimonpentachlorid-tetrakohlenstoff で発色させると Rf 0.45 に濃い茶色の斑点を示す物質を単離した。この Rf は Farnesol のそれと一致する。この Rf 0.45 の部分を四塩化炭素で溶出すると UV の 260mμ に最大値を示した。

一般に蜂類には香氣標式現象がありその物質は Nassanoff 氏腺で生成され誘引作用を示すが興奮作用はなくまた両性に作用することが知られている。蜜蜂 (*Apis mellifera* L.) の Nassanoff 氏腺でつくられる Pheromon の活性物質は Geraniol であることがわかつている²⁸⁾。またマルハナ蜂 (*Bombus hortorum* L.)²⁾ のそれは大腮腺から分泌され種に特異的な物質を飛翔する花や果の近くに目印として付着させ、その上を何回も往復して蜜源へ通う。この物質は Hydroxy-citronellal に似た芳香を有する。ここで各昆虫から単離される純品の量を比較すると第 2 表の如くなる。この第 2 表の蛾類は体長 20mm 位でこれから性 Pheromon を単離して化学構造を決めるためには少くとも 500,000 匹が入用であるということになる。ワモンゴキブリは体長も大きいので蛾類の約 30 倍の含有量と

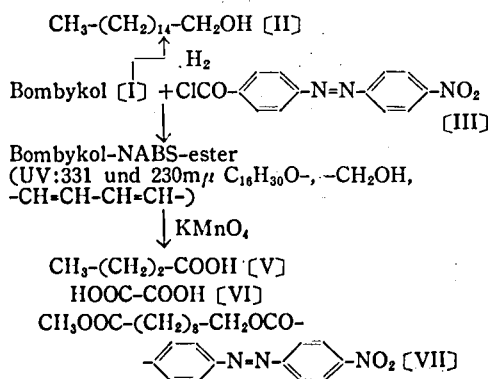
第 2 表

昆 虫 名	単離に用いた匹数	単離した純品の Pheromon (効力)
1) カ イ コ 蛾 ♀	500,000	20mg (10 ⁻¹⁰ γ)
2) マ イ マ イ 蛾 ♀	500,000	20mg (10 ⁻¹² γ)
3) ワモンゴキブリ ♀	10,000	12.2mg (10 ⁻¹⁴ γ)
4) タイワンタガメ ♂	200	3.0 ml

なる。即ち1匹あたり約1 μ を含有していることになる。この程度の含有量をもつ昆虫の誘引物質の単離方法は蛾類と異つて Sterol や色素等の分別を考慮に入れなくて済む。タガメは抽出する必要もなく単離法は更に簡単である。ともあれ個々の昆虫によつて単離法が全く異なることを考慮に入れなければならない。

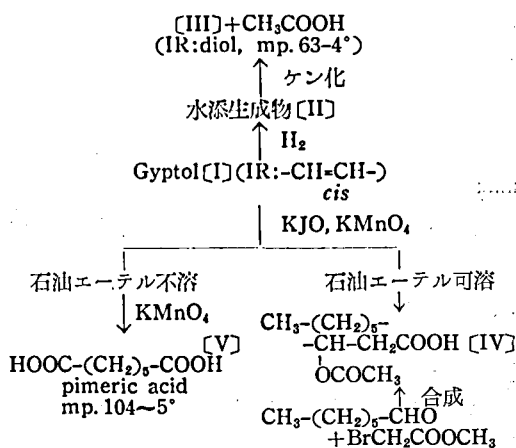
4. 構造決定 i) Bombykol²⁰⁾ は NABS-ester の分析値および UV (230m μ と 331m μ) の吸収から算出した分子量 (475 $\pm$ 15) は C₂₂H₃₇O₄N₃ (491.6) に良く一致し、この分子式から遊離の Alcohol は不飽和結合2個を有する C₁₆H₃₀O であろうと推定した。UV 230m μ の最大値は Sorbinol³⁰⁾ CH₃-CH=CH-CH=CH-CH₂OH の共役二重結合による吸収と一致するので共役二重結合が存在しているものと思われる (331m μ は Azobenzol 基の吸収)。IR は 9.5~9.75 μ に第1級 Alcohol 基 10.18 と 10.56 μ に共役 *cis*, *trans*-dien, 13.8 μ に -CH₂- の存在を予測する。次に Bombykol 2mg を接触還元し Cetylalkohol [II] を得たのでこのものは *n*-Hexadecadienol-(1) であることが判つた。Bombykol-NABS-ester 1mg を Aceton 中で KMnO₄ で酸化して生じた Azoester 基をもつ有色部を Monocarbonsäure と Dicarbonsäure から分別し Diazomethan で Methyl 化し、ペーパークロマトにかけ Pyridin-Dekan (2:3) で展開しその R_f 値から ω -Hydroxy-caprinsäure-methylester の NABS-ester [VII] であることを確認した。一方酸化分解によつて生じた Monocarbonsäure は水蒸気蒸溜によつて Dicarbonsäure と分離し Diazomethan で Ester 化し Hydroxamsäure とし ペーパークロマトにより 酪酸 [V] であることを証明した。Dicarbonsäure は同様にして 修酸 [VI] であることを確認した。以上の結果からその化学構造は 10,12-Hexadecadienol-(1) であることが判つたが Dien の *cis*, *trans* の配位は合成によつて決められねばならない。

第5図



ii) Gyptol [I]²¹⁾ は PtO₂ で水添すると 0.13mol/35min. (分子量 298.3 に対して計算値 0.15mol) の水素を吸収し無色の液体を得る。この物質 [II] の IR は 757cm⁻¹ に二重結合 *cis* の特異吸収を認めない。ガスクロで retention time 39.5分 (Gyptol は同一条件で 42分) に1つのピークを確認した。この水添物 [II] のケン化物は mp. 63~4°, IR で diol の特異吸収を示し、中和滴定 314 (C₁₈H₃₆O₃:300), はずれた方の酸は酢酸であることを確認した。KJO₄ と KMnO₄ を蒸留水に溶かした溶液に *tert*-Butanol, Gyptol [I] (4mg) に水を加え、これに K₂CO₃ の粉末を PH 8~9 になるまで加え17時間攪拌する。これを10%硫酸で酸性にし NaHSO₃ で沃素を処理し、その溶液を 5% KOH でアルカリ性とし残液を酸性とし19時間エーテル抽出して無色の粘稠性油状物 (1.6mg) を得た。これを石油エーテルで再結し、可溶部から黄色の油状物を得る。IR から acetoxyl, carbonyl 基を予測し alcohol 基の吸収を示さない。それは 3-acetoxy-nonanoic acid [IV] であることを合成物と同定することによつて確認した。一方不溶部は KMnO₄ で酸化し20時間エーテル抽出し、mp. 104~5° の無色の結晶を得た。このものは pimelic acid [V] と混融一致し IR も両者完全に一致する。以上から Gyptol [I] は (+)-10-acetoxy-7-*cis*-hexadecenol-1 であることを確認した。

第6図



iii) タイワンタガメの性 Pheromon [I]⁸⁾ は Sdp. 168~170°, n_D²⁵ 1.4160, IR は 5.80 μ に Carbonsäure-ester の特異吸収をまた Feigl 反応は赤紫色を呈し Ester であることが判つた。C₂H₅MgBr と *p*-Toluidin とで Ester を分解して Alcohol と酸性部分を得た。このものは Schmp. 151~2° の Aceto-*p*-toluidin であることを混融と IR で確認した。その NABS-ester は Schmp. 128~9° を得、その分子式 C₁₉H₃₀O₄N₃ から

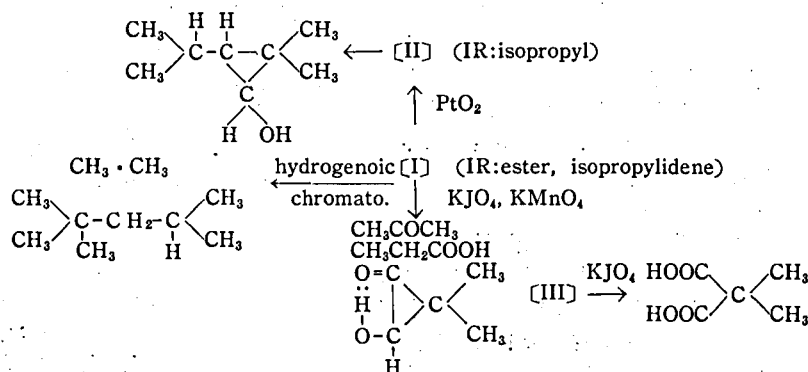
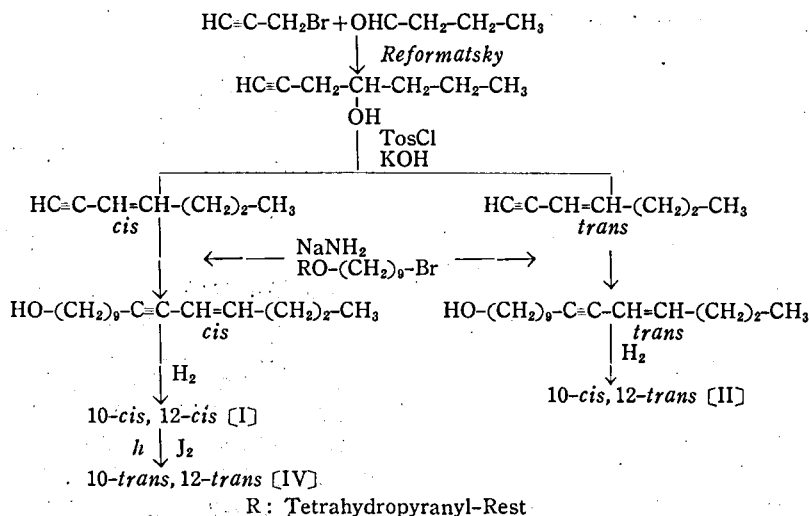
Alkohol 部分は $C_6H_{12}O$ であることを予想し Kuhn-Roth 法に従つて酸化すると 1 Mol の酢酸を生じる。Tetra-nitromethan反応およびその他の反応は陽性であるから二重結合をもつ。以上の結果この Alkohol は Hexenol-(1) であり二重結合の位置は $KMnO_4$ で酸化すると酢酸と酪酸を生ずるから [I] は 2-Hexenol-acetat であり IR の 10.36μ の吸収は *trans* であることを示している。

iv) ワモンゴキブリの性Pheromon [I]¹¹⁾ はガスクロで 1 つのピークを示し分析値は $C_{11}H_{18}O_2$ に相当し旋光性を示さず UV も吸収を示さない。IR は ester および isopropylidene に基づく吸収を示す。PtO₂ で水添すると 1.1 mol の水素を吸収し不活性の油状物質を生じる。IR は isopropylidene 基が消失し isopropyl 基が生成したことを示す。[I] の hydrogenic chromatogram で ethane と 2,2,4-trimethyl pentane を生じる。

[II] のアルカリ加水分解では第 2 級 alcohol と propionic acid を生じる。[I] を酸化すると propionic acid, acetone および中性物 [III] を得る。この中性物を酸化すると dimethyl malonic acid となつた。以上の結果から [I] は 2,2-dimethyl-3-isopropylidene-cyclopropyl-propionate であると結論した。

v) マルハナ蜂の性誘引物質¹²⁾ は薄層クロマトによって Farnesol の R_f と同じ 0.45 の値を示した。臭気は Farnesol のそれと酷似し UV, IR, 共に Farnesol のそれに一致したことからこの物質は Farnesol と結論した。Farnesol は既に Kerschbaum³¹⁾ がその構造を決めているがほとんど全ての花の精油中に存在しており、昆虫が餌として摂取しそれを大脳腺に貯えているものと思われる。また Jacobson³²⁾ は Farnesol の幾何異性体と幼若ホルモンの活性度との関係に就いて研究し、また Kalson³³⁾ も天然の幼若ホルモンが

第 7 図

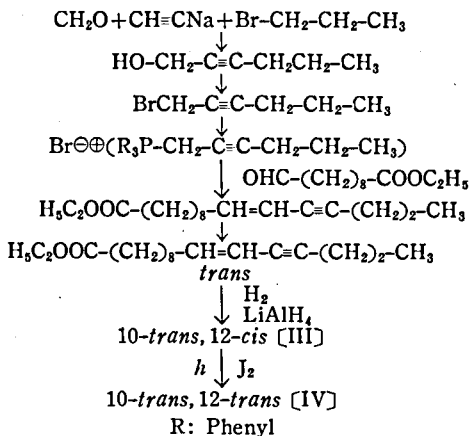
第 8 図-A (C_7+C_9)

R: Tetrahydropyranyl-Rest

Farnesol あるいはその誘導体ではないかと推定しているが先の蜜蜂のPheromonがGeraniolであることなどから Sesquiterpen 類が偶然とはいえ生物活性を示すのは興味あることである。

5. 合成 i) Bombykol(a)⁹⁾ Bombykol の二重結合の幾何配位が不明であつたので構造は合成によつて初めて明らかになつた。(A) $C_7 + C_9$: (第8図-A) C_7 は Propagylbromid と n-Butanol の Reformatsky 反応で縮合し, n-Heptadien-1, 2-ol-4 と n-Heptin-1-ol-4 の混合物を 55% で得る。脱水して得た *cis*, *trans* 混合体を p-Toluolsulfonsäure-ester として分離する。*cis* と *trans* の割合は 5:2, この C_7 を NH_3 中で C_9 とくつつける。この方法で 10-*cis*, 12-*cis*, 10-*trans*, 12-*cis* と 10-*cis*, 12-*trans* の 3 異性体を得る。(B) $C_6 + C_{10}$: (第8図-B), C_6 は Pentin の Grignard 反応で Hexin-2-ol-1 を C_{10} は Uncecen-10-säure-1-äthyl-ester を -50° でオゾン分解し、もしくはその Acetat を同様に処理して得る。 C_6 と C_{10}

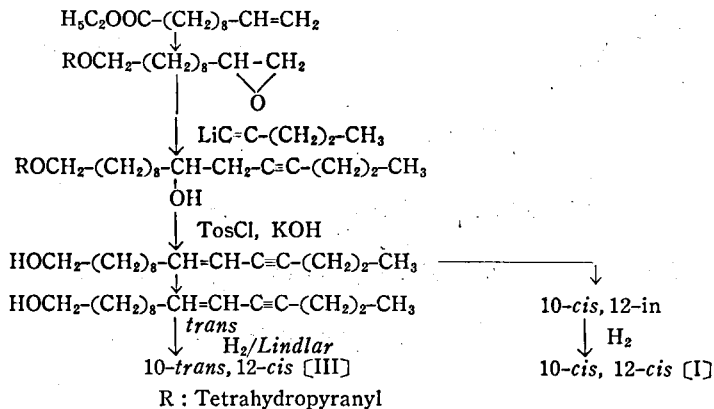
は Wittig 反応でくつつけている。この方法で 10-*trans*, 12-*cis* と 10-*trans*, 12-*trans* の 2 異性体を得ている。(C) $C_8 + C_{11}$: (第8図-C), C_{11} は Undecen-10-ol-1 を Monoperphthalsäure で Epoxyd とする。これと Lithiumpentid と作用させることによつて C_{10} を得ている。この方法で 10-*cis*, 12-*cis* と 10-*trans*, 12-*cis* の 2 異性体を得た。幾何構造の差異が L. E. を決定するので幾何構造に関して純粋に合成せねばならない。即ちその精製法が問題となる。*cis*, *trans* 混合体の分離精製は 1) Tosyl 化しその Ester を分解して後精留する。2) 高度真空蒸留して後にこのものを誘導体に導き再結晶で分離する。この方法では IR, 薄層クロマトで極く微量の異性体の混在を認めた³⁴⁾。3) 部分水添後なお混在する微量不純物の除去には尿素メタノール法^{34, 35, 36)}を用いている。彼らは以上の方法を単独あるいは併用して異性体の分離を行つた。なお興味あるのはこうして合成した異性体を NABS-ester にして精製する前後の L. E. を比較していることである⁹⁾。第3表で精製前には [I] では [II] か [III] の混在を [VI] では [I] の混在していた可能性を示している。

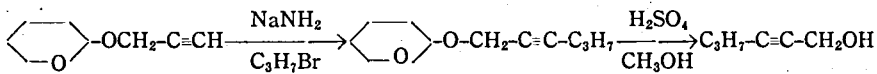
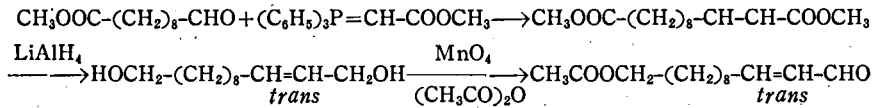
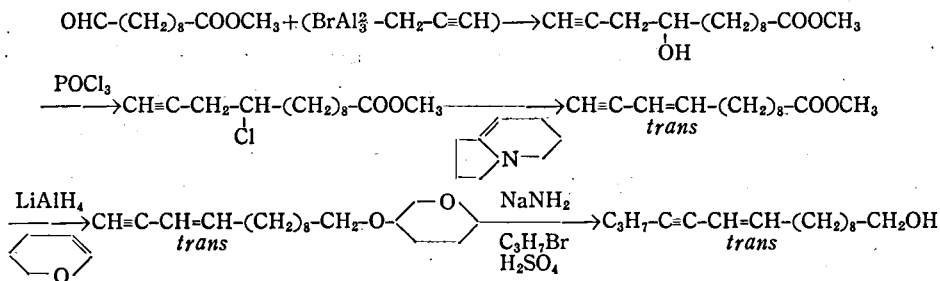
第8図-B ($C_6 + C_{10}$)

第3表

n-Hexadekadienol-1	NABS-ester 化前	ケン化後
10- <i>cis</i> , 12- <i>cis</i> [I]	10^{-2} (L. E.)	>1 (L. E.)
" <i>cis</i> , " <i>trans</i> [II]	10^{-3}	10^{-2}
" <i>trans</i> , " <i>cis</i> [III]	10^{-12}	10^{-12}
" <i>trans</i> , " <i>trans</i> [IV]	1	10^2
Bombykol	—	10^{-10}

(b) Bombykol の 4 つの異性体の合成は Butenandt らの他に Truscheit³⁷⁾ らによつても成功した。(A) $C_6 + C_{10}$: (第9図-A) C_6 として Butenandt は Pentin より Hexin-2-ol-1 を得ているが (第8図-B)

第8図-C ($C_8 + C_{11}$)

第9図-A (C_8+C_{10})第9図-B (C_4+C_{12})第9図-C (C_3+C_{13})

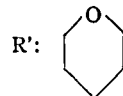
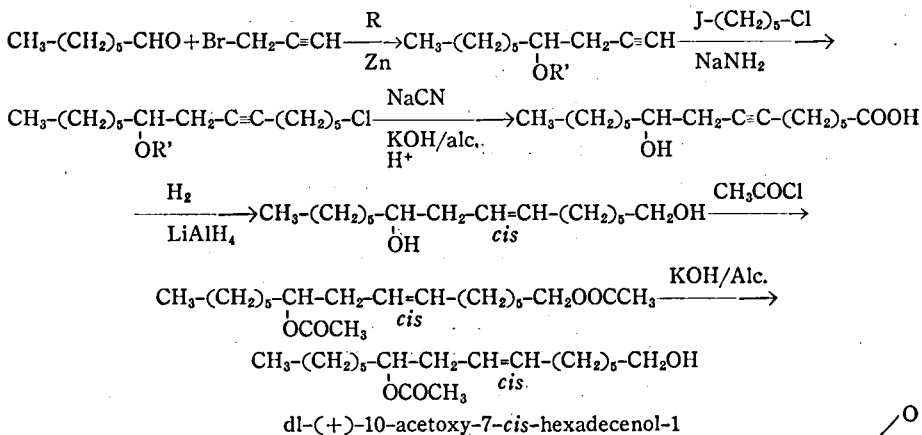
ここでは 3-Tetrahydro-pyranyloxy-propin から合成している。別法として 2-*trans*-Hexenal-1 を LiAlH_4 で還元して 2-*trans*-Hexenol-1 を得ているが還元前の Aldehyd の合成が簡単でないからこの方法は良くない。C₆ と C₁₀ の縮合は Butenandt の方法と同じ Wittig 反応である。(B) C₄+C₁₂: (第9図-B) C₁₂ としての 12-Acetoxy-2-*trans*-dodecenal-1 は 2-*trans*-Dodecan-disäure-1, 12-dimethyl ester を LiAlH_4 で還元し次で MnO_2 で一方の Alkohol 基を酸化して後、逆酸 Ester 化して合成している。C₄ と C₁₂ の縮合反応は Wittig 反応である。(C) C₃+C₁₃:

(第9図-C) Propagylbromid と Decanol-10-säure-1-methylester との Reformatsky 反応で 10-Hydroxy-tridecin-12-säure-1-methylester を得ている。10-Hydroxyl 基を高収率で塩素化し、この Ester を還元し生成した Alkohol 基を Pyranil 化しこれを NH_3 中 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ で Alkyl 化し 10-*trans*, 12-*cis*

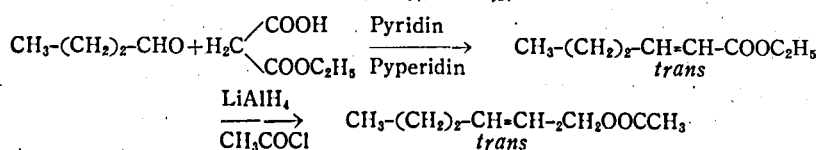
第 4 表

10- <i>trans</i> , 12- <i>cis</i>	10 ⁻¹³ L. E. γ/ml
" <i>trans</i> , " <i>trans</i>	10 ²
" <i>cis</i> , " <i>trans</i>	10 ⁻⁵

第 10 図



第 11 図



および 10-*cis*, 12-*cis* を得ている。以て Bombykol の 4 異性体は第8~9図の合成法で $\text{C}_9 + \text{C}_{13}$, $\text{C}_4 + \text{C}_{12}$, $\text{C}_5 + \text{C}_{11}$, $\text{C}_6 + \text{C}_{10}$ および $\text{C}_7 + \text{C}_9$ の 5 つの方法で合成した。Truscheit らの合成した異性体の生物試験は第4表にまとめた。ここで 10-*cis*, 12-*trans* の値は第3表のそれより優れているがこれは 10-*trans*, 12-*cis* の微量混在の可能性もありまた 10-*trans*, 12-*cis* の活性も優れている点から推して生物試験およびその他の因子によるのかも知れない。

ii) Gyptol²¹⁾ の二重結合は *cis* 型であるからまず三重結合に相当する inol を合成する。組立ては $\text{C}_{10} + \text{C}_5 + \text{C}_1$ で C_{10} は C_7 の *n*-heptaldehyd と C_3 の propargyl bromid の Refarmatsky 反応で 1-decynal-(4) を 18% の収率で得 この 1-decynol-4 の alcohol 基を tetrahydropyran で 55% の収率で pyranyl 化した。 C_5 は 1-chlor-5-jod-pentane を合成しこれと C_{10} を NH_3 中で反応させている。ここまで通算約 3.2% の収率でその後の反応は極く普通の反応である。次に dl-体の分割²²⁾ は合成 dl-Gyptol の succinate をつくりそれを brucine の塩酸塩にして $[\alpha]_D^{25} + 22.4^\circ$ と -17.6° とに分けこの succinate をケン化して $[\alpha]_D^{25} + 7.8^\circ$ の合成 Gyptol を得た(第10図)。

iii) タイワンタガメの 2-*trans*-Hexenol-1-acetat は *n*-Butyraldehyd と Malonsäure-monoäthylester とを縮合させて 2-*trans*-Hexensäure-äthylester を得これを LiAlH_4 で還元し相当する Alkohol を得 Acetylchlorid で逆酸 Ester とする(第11図)。

6. 化学構造と誘引性について i) Bombykol が比較的簡単な構造でありながら驚くべき特異作用を示すことは非常に不思議な現象である。誘引性に最も影響を与えるのは共役二重結合の幾何配位である。第5表には Bombykol の異性体と L. E. の関係をまとめた。これからみると 10-*trans*, 12-*cis* が他の 3 異性体の効力よりずば抜けて良いことがわかる。これが 10-*cis*, 12-*trans* となると $10^{-3}\gamma$ 即ち $\frac{1}{10^6}$ 倍となる。 *cis*, *cis*; *trans*, *trans* になると結晶となる関係が効力が著しく低下する。それは幾何配位の差がなく potential energy が前者に比して非常に小さいからであろう。2, 4-Hexadienol-1 や 2, 4, 6-Octatrienol-1 の様に共役二重結合を有していても活性が低いのはやはり炭素数の影響もあると考えられる。 C_{14-18} までは有効らし

いが詳しいことはわからない¹⁰⁾。また共役二重結合の位置に関する効力の差については報告がない。なお第5表 5~7 は両性共興奮させるので性 Pheromon として扱えない¹¹⁾。

第 5 表

Bombykol	10 ⁻¹⁰ L. E. γ /ml
1) 10- <i>cis</i> , 12- <i>cis</i> -Hexadekadienol-1	1
2) " <i>cis</i> , " <i>trans</i>	10^{-3}
3) " <i>trans</i> , " <i>cis</i>	10^{-12}
4) " <i>trans</i> , " <i>trans</i>	10
*5) 2-Hexenol-1	4×10^3
*6) 2, 4-Hexadienol-1	10^2
*7) 2, 4, 6-Octatrienol-1	1

* 両性に効力を示す。

ii) Gyptol の化学構造と活性度との間には次のような関係がある。水添することによってその効力は $10^{-2}\gamma$ に低下する。その *trans* 体は $10^4\gamma$ となる。ケン化して得た diol は全く活性を示さない。従つて第2級の acetyl 基は非常に大きい活性因子であり二重結合およびその幾何配位の特異性も大きな因子である。水添されたものは Gyptol の幾何異性体である *trans* 体よりも 10^6 倍活性であるのは興味ある現象である。不斉炭素による影響は全くない。第1級

第 6 表

$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{C}^*-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} $	実験室 (野外)
1) <i>n</i> =5 天然 Gyptol(d-(+)-)	$10^{-12}\gamma$ ($10^{-7}\gamma$)
2) <i>n</i> =5 合成 Gyptol(dl-)	$10^{-12}\gamma$ ($10^{-7}\gamma$)
3) <i>n</i> =7 12-acetoxy-9- <i>cis</i> -octadecenol-1 Gyplure	$10^{-12}\gamma$ ($10^{-5}\gamma$)
4) <i>n</i> =9	$10^{-2}\gamma$ (10γ)
5) Gyptol の <i>trans</i> 体	$10^4\gamma$ (2.5×10^5)
6) Gyptol の水添物	$10^{-2}\gamma$ ($10^{-2}\gamma$)
7) 10-hydroxy-7- <i>cis</i> -hexadecenol-1	0

alcohol と二重結合との間の $-\text{CH}_2-$ の数が2つ増した 12-acetoxy-9-*cis*-octadecenol-1 は $10^{-12}\gamma$ の効力を示すが(第6表3)4つ増すと急激に低下する。(第6表4)^{39,40} この $n=7$ はひまし油中に存在する ricinoleic acid を還元して diol を得これを diacetyl 化して最後に第1級の acetyl 基だけをはずして全収率約50%で合成出来る。この化合物 *n*-hexadeca-1,2-diol や *n*-hexadeca epoxide もマイマイ蛾および他の11種の昆虫に有効である⁴¹ が ♂ ♀ 両性に有効である。なお Bombykol と Gyptol は C_{16} の直鎖で第1級 alcohol 基をもち、幾何配位の特異な二重結合を有している点が共通している。Gyptol が $10^{-1}\gamma$ でカイコ蛾に効力を示している⁴² が他の種に $<10^{-10}\gamma$ の効力を示すものについては性 Pheromon 類似化合物として扱われるべきである。また第6表の3), 12-acetoxy-9-*cis*-octadecenol-1: *Gyplure* は Gyptol と同じ活性度を示すがこれは合成物であり化学構造が酷似している性 Pheromon 類似化合物に属すると考えてよい。その他合成品が偶然活性を示したものについては Pheromon と区別する。その1例を第7表に示した⁴³。

7. 生物試験^{25,42} カイコ蛾の生物試験に就いては誘引単位の決定や電気的試験の項で既に述べたのでここではマイマイ蛾の野外試験について簡単に述べる。マイマイ蛾の♀は飛ばないしその発蛾期間はその年の天候 特に気温に左右されるが7月下旬から8月上旬にかけて約20日位である。天候や風の方向などは特に影響が強く南や西南からの風が良い。初めの頃は飛ばない

い ♀ をおとりとして用いていたので捕獲器は直径約12cm, 長さ 21cm の金属製円筒でふたにはロウ引紙が円錐状にはられその中心に約3cm の穴があけられている。このロウ引紙には粘稠物がぬり付けられているので♂は逃げる事が出来ない。その後誘引物が♀の臭腺の切片から得た抽出物に代つたので自然捕獲器の形状も変つて行つた。全体に粘稠物がぬられているロウ引紙が木の幹にはりつけられ、それに誘引物を浸した木綿の切片を備えた防水紙でつくつた円錐形の捕獲器を逆さまに置く。最も良い捕獲器の形は最初金属製のものと同じで外側は防水紙、ふたはあみで円筒の中に粘稠物質がぬられている。その中央に皺のある紙筒に誘引物質が浸み込ませてある。捕獲器の色は黄、緑、灰色が良いことがわかつた。誘引物質を浸ませる材料は木綿よりも皺の寄つた紙が良く大きさによつても捕獲数が異なる。第8表は木綿と紙では倍の差があることを表している。抽出物として臭腺切片を用いた場合の数と捕獲数との間には第9表の関係がある。また粘稠物質の交換え期間も大きな因子である(第10表)。これからみると日に一度交換えた場合と全期間交換えないのとは捕獲数に5~7倍の差が出ている。捕獲器の位置も地上 3~4 feet が好ましい。その他種々な条件が加味され野外生物試験の因子の複雑さを示している。

8. おわりに 一般に昆虫の作用物質を研究するにあたり最も問題となるのはその物質の単離方法である。カイコ蛾とマイマイ蛾の単離法は最も古典的な

第7表 性誘引物質に類似の合成物の1例

Oriental fruit fly ♀ (<i>Dacus dorsalis</i>) <chem>COc1ccc(cc1)C=CC</chem> Melon fly ♀ (<i>Dacus cucurbitae</i>) <chem>ROc1ccc(cc1)C=CC(=O)C</chem> R: H-, CH₃-, CH₃CO-, CH₃CH₂CO-	Mediterranean fruit fly ♀ (<i>Ceratitis capitata</i>) <chem>CC(C)C(=O)Oc1ccc(cc1)C</chem> R: -OCO-CH(CH₃)(CH₂CH₃), -OCO-C(CH₃)₃
---	--

第8表

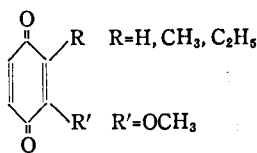
第9表

第10表

木 綿	捕獲数 (4回の平均値) 22匹	切片/捕獲器 1コ	捕獲数 (4回平均値)	粘稠物質 交換 期間	捕獲数 (4回平均値)
皺のよつた紙円筒 縦 3" × 直径 1"	44.5	2	16.8	3 日間	93.8 76.3
1" × 1"	36.3	4	46.3	6 "	63.0 42.5
3" × 1 1/2"	33.3	8	53.0	9 "	34.8 38.8
1" × 1 1/2"	27.3	16	72.5	全期間交換えない	12.8 15.5
		32	77.3		

方法に属する。共に500,000匹から約23mgの物質しか得られないから1匹あたり約 $4 \times 10^{-2}\mu$ を含んでいることになる。このような種に対しては昆虫を大量に集めることが必要であるが種によつては多分大部分はこのような大量を集めることは不可能である。従つて作用物質を単離する場合 Sterin系, Pigment系の混在を避ける方法が望ましい。Jacobson のワモンゴキブリの性Pheromonの単離法はまことにユニークな方法であるがこのような単離法は既に1957年に Schildknecht⁽⁴³⁾によつて昆虫の保護物質 (Abwehrstoff) の単離の際に行われている。この方法では昆虫を生きたまま用いることが出来るので繰返し抽出することが出来損失が極めて少い。構造決定の段階では誘導試薬が大きくその成果を左右する; Chinone 類や Aldehyd, Keton類は2,4-Dinitrophenylhydrazine という極めて鋭敏でペーパークロマトで単離可能な試薬があるのでこの方面の研究はかなり進んでいる。しかし Alkohol 基に対する極めて鋭敏な試薬はない。Bombykolの構造決定の際に合成されたN'-Nitroazobenzoessäure-4-chloridは既存のアルコール試薬に比べると極めて優秀でペーパークロマトで確認可能であるが Ester化の際不飽和アルコール類に関しては飽和のそれよりも収量が低下する欠点をもつている⁽⁴⁴⁾。

最後に 性Pheromon とは関係はないが昆虫の興味ある作用物質の研究がある。1957年以来 Schildknecht⁽⁴³⁾らによつて行われている昆虫の保護物質 (Abwehrstoff) の研究である。この物質の作用はこの物質の分泌によつて外敵を撃退して自己を守る。別名警戒物質と称されるものである。これによるとオサ虫科コクヌスト科等は次の如く Benzochinon 類でその置換基は種に特有である。



この科の所謂ゴミ虫は分泌物質を貯えている袋 (Blasen) を刺激されるとガスを放つがこの物質は Chinon 類でガスの色は青から黄へ変化し最後に Chinhydron化合物になる。即ちChinon $\rightleftharpoons$ Hydrochinonの Redox 関係にある。この物質は貯蔵袋 (Blasen) 中に10~25% H_2O_2 液として含まれており H_2O_2 が安定剤の役目をしている。しかしこのような濃い濃度の H_2O_2 を貯えるにたえうる袋を形成している物質が何であるかは不明である。次にカメ虫科の昆虫は $\alpha\beta$ -Hexenal, $\alpha\beta$ -Octenal および $\alpha\beta$ -Decenal と種によつては20~40%の未知物質を含んでいる。この3種類の $\alpha\beta$ -不飽和アルデヒドの混在比は種に特有である。例えば南京虫 (Bettwanzen) は $\alpha\beta$ -Hexenal 70%, $\alpha\beta$ -Octenal 30% を含み未知物質は0%である。南京

虫が $\alpha\beta$ -Hexenal を多く含んでいることはこの虫が草葉を喰つて生きているとは考えにくいので凡らく自己体内で何らかの出発物質から生体内合成しているとも考えられる。同様にカメ虫科の青ガメ虫についても必ずしも全ての $\alpha\beta$ -Hexenal を生葉から摂取しているとは考えにくい。この外 $\alpha\beta$ -Hexenal を保護物質としているものにフロリダのゴキブリ⁽⁴⁵⁾やアフリカの黒アリ⁽⁴⁶⁾がある。オサ虫科 (Carabiden) はその分泌物質として Methacrylsäure と Tiglinsäure を放出する。その87~93%が Methacrylsäure でありその混在比は種に特有である。ゲンゴロウは Benzoessäure, p-Hydroxybenzoessäure の Methylester や p-Hydroxybenzaldehyd の混合物質である。このように昆虫界には誠に不思議な現象が営まれているが現在この分野の研究はほんの入口に到達したにすぎない。この分野の研究は物理化学、有機化学、生化学および生理学の総合力とそれらの中間領域の新しい学問によつて更に発展するものと信じる。

文 献

- 1) Karlson, P. u. Butenandt, A. : *Ann. Rev. Ent.*, **4**, 39 (1959)
- Karlson, P. u. Lucker, M. : *Naturwiss.*, **46**, 63 (1959)
- 2) Hass, A. : *Z. Naturforsch.*, **1**, 596 (1946), *Naturwiss.*, **39**, 484 (1952)
- Kullenberg, B. : *Zool. Bidrag fran Uppsala*, **31**, 253 (1956)
- 3) Butenandt, A., Linzen, B. u. Lindauer, M. E. : *Witschi Festschrift*, (1959)
- 4) Gary, N. E. : *Science*, **138**, 773 (1962)
- 5) Moncrieff, R. W. : *Chemical Senses*, Wiley Sons Inc., New York, 1944
- 6) Mell, R. : *Biologie und Systematik der chemischen Sphingriden*, Friedländer, Berlin, 1922
- 7) Collins, C. M., Potts, S. F. : *U. S. Dept. Agric. Techn. Bull.*, 336 (1932)
- 8) Butenandt, A. u. Tam, N.-D. : *Z. physiol. Chem.*, **308**, 277 (1957)
- 9) Butenandt, A., Hecker, E., Hopp, M. u. Koch, W. : *Ann. Chim.*, **658**, 39 (1962)
- 10) Jacobson, M., Beroza, M. u. Jones, W. A. : *Science*, **132**, 1011 (1960)
- 11) Jacobson, M., Beroza, M. u. Robert, T. : *Science*, **139**, 48 (1963)
- 12) Stein, G. : *Angew. Chim.*, **75**, 305 (1963)
- 13) Butenandt, A. : *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **64**, 187 (1962)

- 14) Wright, R. H. : *Nature*, 4879, 455 (1963)
- 15) Butenandt, A. : *Angew. Chim.*, 54, 89 (1941)
- 16) Butenandt, A., Beckmann, R., Stamm, D. u. Hecker, E. : *Z. Naturforschg.*, 14-b, 283 (1959)
- 17) Burgess, A. F. : *Econ. J. Entomol.*, 33, 558 (1940)
- 18) Haller, H. L. u. Acree, F. : *J. Amm. Che. Soc.*, 66, 1659 (1944)
- 19) Acree, F. : *J. Econ. Entomol.*, 46, 313 (1953)
- 20) Acree, F. : *J. Econ. Entomol.*, 47, 321 (1954)
- 21) Jacobson, M., Beroza, M. u. Jones, W. A. : *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4819 (1961)
- 22) Butenandt, A., Beckmann, R. u. Hecker, E. : *Hoppe-Seylers, Z. physiol. Chem.*, 324, 71 (1961)
- 23) Butenandt, A. : *Nova. Acta Leopoldina*, N. F., 17, 445 (1955), 8, 457 (1955)
- 24) Schneider, D., Hecker, E. : *Naturforschg.*, Z. 11-b, 121 (1956)
- 25) Beroza, F. A. Jr., M. Holbrook, R. F. u. Haller, H. C. : *J. Econ. Entomol.*, 52, 82 (1959)
- 26) Butenandt, A. : *Nova. Acta Leopoldina*, 17, 445 (1955)
- 27) Wharton, D. R. A., Black, E. D., Merritt, C., Wharton, Jr. M. L., Bazinet, M. u. Walsh, J. T. : *Science*, 137, 1062 (1962)
- 28) Boch, R. u. Scheerer, D. A. : *Nature*, 194, 706 (1962)
- 29) Butenandt, A., Beckmann, R. u. Stamm, D. : *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.*, 324, 84 (1961)
- 30) Butenandt, A., Hecker, E. u. Zachau, H. G. : *Ber.*, 88, 1185 (1955)
- 31) Kullenberg, B. : *Zool. Bidr. Uppsala*, 31, 253 (1956)
- 32) Yamamoto, R. T. u. Jacobson, M. : *Nature*, 4857, 908 (1962)
- 33) Karlson, P. : *Angew. Chim.*, 75, 263 (1963)
- 34) Butenandt, A. u. Hecker, E. : *Angew. Chim.*, 73, 349 (1961)
- 35) Schlenk, W. Jr. : *Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie*, herausgeg. Müller, v. E. Bd. I/1, 391
- 36) Butenandt, A., Stamm, D. u. Hecker, E. : *Ber.*, 94, 1931 (1961)
- 37) Truscheit, E. u. Eiter, K. : *Ann. Chim.*, 658, 165 (1962)
- 38) Jacobson, M. : *J. Org. Chem.*, 27, 2670 (1962)
- 39) Jacobson, M. u. Jones, W. A. : *J. Org. Chem.*, 25, 2074 (1960)
- 40) Jacobson, M. u. Jones, W. A. : *J. Org. Chem.*, 27, 2523 (1962)
- 41) Beroza, M. : *Agr. Chem.*, 37 (1960)
- 42) Holbrook, R. F., Beroza, M. u. Burgess, E. D. : *J. Econ. Entomol.*, 53, 751 (1960)
- 43) Schildknecht, H. : *Angew. Chim.*, 75, 762 (1963)
- 44) Hecker, E. : *Ber.* 88 1666 (1955)
- 45) Roth, L. M., Niegisch W. D. u. Stahl, W. H. : *Science*, 123, 670 (1955)
- 46) Bevan, C. W., Birch, A. J., Caswell, H. : *J. Chem. Soc.*, 1961, 488