

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)

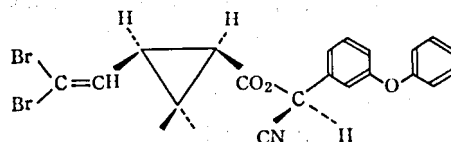
合成ピレスロイド：新しいオーダーの活性

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 ($\text{LD}_{50} 0.0003 \mu\text{g/insect} = 0.03 \text{ mg/kg}$)。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 ^1H (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; $\text{LD}_{50} 0.005 \mu\text{g/insect}$) 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 ($\text{LD}_{50} 0.006 \mu\text{g/insect}$) 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 ($\text{LD}_{50} 0.00034 \rightarrow 0.000018 \mu\text{g/insect} = 0.002 \text{ mg/kg}$)。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 $[\alpha]_D +15.6^\circ$ であり [S]- α -cyano-3-phenoxybenzyl *cis*-(1R, 3R)-2, 2-dimethyl-3-(2, 2-dibromovinyl)cyclopropanecarboxylate である。(下図の通り)



(中川庄次)