Insecticidal Activity of a New Pyrethroid. Studies on Insecticide I. Michio NAKANISHI, Toshihiko MUKAI, Shuji INAMASU, Atsushi TSUDA, Kozo ABE. (Research Laboratories, Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd., Yoshtomi-cho, Fukuoka, Japan) Received July 3, 1970, *Botyu-Kagaku* 35, 76, 1970.

10. 新規ピレスロイドの殺虫効果 殺虫剤に関する研究 第1報

中西美智夫，向井俊彦，稲桝修司，津田 厚，安部宏三，（吉富製薬株式会社研究所，吉富町，福岡県）45. 7. 3 受理

新規 pyrethroid として ether, thioether および alkynyl 置換基を有する furfuryl, thenyl benzyl 系 ester について効力試験を行い，これらの中から ether 置換誘導体として 4-methoxy methyl benzyl ester, 5-methoxyethylfuryl ester がすぐれた効力を有し特に後者は市販 Allethrin とほぼ同等の効果を示した．

また置換炭素鎖の不飽和度と殺虫活性の関係について検討を試みた結果，この炭素鎖を低級 alkyl から alkenyl, alkynyl と不飽和度を増加させるにつれて効力も増強され特に三重結合置換 ester はいずれもノックダウン，致死力とも極めてすぐれた効果をあらわした．

さらにこれらの ester において強い活性を示した alcohol 成分を選んで tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester に誘導した結果これらの ester も菊酸 ester に匹敵する殺虫効力を示した．

緒　　論

従来 Allethrin と比肩する特徴のある修飾 pyrethroid としては Phthalthrin にすぎなかったが，最近あいついで Allethrin をしのぐ活性ピレスロイドが見出された．即ち，勝田ら[1]や Elliott ら[2]によりほとんど時を同じくして合成された 5-allyl-furfuryl chrysanthemate, また Elliottt らによる 5-benzyl-3-furylmethyl chrysanthemate[3] さらにまた松井ら[4]による tetramethylcyclopropane carboxylic acid esters に関する研究成果は非常に興味深いものである．著者らも Allethrin と同程度ないしはそれ以上の活性を示す新らしい pyrethroid として 5-furfuryl-furfuryl chrysanthemate[5], 5-(2-methoxyethyl)-furfuryl chrysanthemate[6], 5-(cyclohexen-2-yl)-furfuryl chrysanthemate[7], 5-(2-methoxyethyl)-thenyl chrysanthemate[8], 4-methoxymethylbenzyl chrysanthemate[9], 5-(2-propynyl)-furfuryl chrysanthemate[10], 2-methyl-5-(2-propynyl)-3-furylmethyl chrysanthemate[11],5-(2-propynyl)-3-furylmethyl chrysanthemate, 4-(2-propynyl)-benzyl chrysanthemate[12] などを見出した．

これらの活性 pyrethroid のうち特に alcohol 部分の側鎖として従来の pyrethroid 研究では未開拓な ether および thioether 基さらに alkynyl 基について，これらを母核すなわち furan, benzene および thiophene と組合せて，さらに一連の研究を行った．そのうちの一部の alcohol については，先述した cyclopropane carboxylic acid ester に誘導した．これらの結果は，比較のために合成した公知化合物をおりまぜて，主としてイエバエに対する殺虫効力を検討し，若干の知見を得たので，ここに報告する．

実験材料および実験方法

I 実験材料

1. 供試昆虫

当研究所において，オカラ培養基に粉ミルクと砂糖水で累代飼育*したイエバエ（高槻系）*Musca domestica vicina* Macq. の羽化後4～5日の成虫（雌雄比1：1）を用いた．

2. 供試薬剤

(1) 供試化合物

a. Alkoxyalkylfuryl および -thenyl ester. 化合物 No. 1～19. (cf. Table 1).

b. Alkoxyalkylcyclopentyl および isoxazolyl ester. 化合物 No. 20～21. (Table 2).

c. Alkoxyalkylbenzyl ester. 化合物 No. 22～30. (cf. Table 3).

d. Alkoxyalkyl 側鎖系アルコールの tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester. 化合物 No. 31～33. (cf. Table 4).

e. Alkynylfuryl および -thenyl ester. 化合物 No. 34～38. (cf. Table 7).

f. Alkynylbenzyl ester. 化合物 No. 39～44. (cf. Table 8).

g. Alkynyl 側鎖系アルコールの tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester. 化合物 No. 45～

* 飼育条件: 26～27°C, RH 60～70%, Mass breeding.

Table 1. Insecticidal activities of alkoxyalkylfuryl and thenyl esters against houseflies

No.	R	R¹	R²	A	Petri-dish method (Succesive contact) Concentration 0.01% KT-50 (min.)	0.01% M* (%)	0.005% KT-50 (min.)	0.005% M (%)	0.0025% KT-50 (min.)	0.0025% M (%)	0.00125% KT-50 (min.)	0.00125% M (%)	Topical application LD_{50} (γ/fly)	n_D (°C)
1	3-H	H	$-CH_2OCH_3$	O	11	38	27	7.5	>60	0	>60	0	3.49	1.4958(23)
2	3-H	H	$-(CH_2)_2OCH_3$	O	5.4	100	8.4	100	9.5	79.4	27	38.1	0.656	1.4933(29.5)
3	3-H	H	$-(CH_2)_3OCH_3$	O	26	42	—	—	—	—	—	—	6.27	1.4890(27)
4	3-H	H	$-(CH_2)_2OC_2H_5$	O	25	55	>60	22	—	—	—	—	>6.4	1.4879(26.5)
5	3-H	H	$-CH_2CHOCH_3$ (CH₃)	O	7.9	90	11	78	>120	45	—	—	1.98	1.4904(28)
6	$3-CH_3$	H	$-CH_2OCH_3$	O	16	70	—	—	—	—	—	—	>6.4	1.4940(28)
7	3-H	H	$-CH_2OC_2H_5$	O	38	55.3	>120	35.9	—	—	—	—	>3.5	1.4938(20)
8	2-H	H	$-CH_2OCH_3$	O	10.6	52.9	30	19.1	35	26.1	>120	12.9	>3.2	1.4942(20)
9	2-H	H	$-(CH_2)_2OCH_3$	O	24.4	70.7	>120	55.8	>120	44.3	>120	37.8	>3.2	1.4984(20)
10	$2-CH_3$	H	$-CH_2OC_2H_5$	O	40	57	—	—	—	—	—	—	>6.4	1.4884(26.5)
11	2-H	$-CH_2OCH_3$	-H	O	>120	7.9	>120	7.7	—	—	—	—	—	1.4870(20)
12	3-H	$-(CH_2)_2OCH_3$	$-CH_3$	O	9.5	89	>60	52	>90	54	—	—	>3.2	1.4901(30.5)
13	2-H	$-(CH_2)_2OCH_3$	-H	O	>120	12.5	—	—	—	—	—	—	—	1.4950(18)
14	$3-(CH_2)_2OCH_3$	H	$-CH_3$	O	>120	26.2	>120	21.6	—	—	—	—	>1.92	1.4887(20)
15	3-H	H	$-CH_2SC_2H_5$	O	20	40	>60	15	>60	0	—	—	—	1.5171(25)
16	3-H	H	$-CH_2CH_2SCH_3$	O	8.2	94	15.6	84	17.5	73	55	53	0.800	1.5144(27)
17	3-H	H	$-CH_2OCH_3$	S	9.7	93	14	88.3	19.8	47.5	>120	37.5	1.50	1.5186(27)
18	3-H	H	$-(CH_2)_2OCH_3$	S	5.6	100	13.7	95	32	46.8	60	18	1.06	1.5161(24.5)
19	3-H	H	$-CH_3$	O	9.7	93.3	20.9	47.6	26	32	>60	27	2.72	1.4961(21)
	Allethrin				5.4	100	7.5	98.6	9.3	85.4	18.6	53.2	0.704	—

* Mortality (dead plus moribund) after 24 hrs.

49. (cf. Table 9).

(2) 浸漬蚊取線香

供試化合物が所定濃度となるように調整したacetone溶液20ccと，別に75mmの大きさに切り揃えた仏壇用線香（商品名：臥雲香，390×3×3mm）*4本を試験管（18⌀×180mm）に入れた．30分間浸漬したあと取り出し風乾して浸漬蚊取線香を得る．

II 実験方法

1. 局所施用法

炭酸ガスで麻酔したイエバエの胸部背板に，またチャバネゴキブリの胸腹部にマイクロシリンジで供試薬剤のacetone溶液の一定量を施用したのち砂糖水をあたえて室温（26～27°C）24時間後の致死率を求め，濃度—致死率回帰直線によりLD_{50}値をもとめた．

2. ガラス面接触法

供試薬剤をacetoneで希釈し，それぞれの濃度の薬剤1mlを直径9cmのペトリー皿に滴下して均一にひろげ，ついでacetoneを蒸散させた後，イエバエまたはチャバネゴキブリを放ち，経過時間に伴うノックダウン効果ならびに24時間後の致死率を求めた．

3. 蚊取線香

長沢式散粉降下装置を用いて試験した．上述の方法で調製した浸漬線香（長さ75mm）の一端から8mmのところに，また他の端から7mmのところに印をつけ，一端を線香立に固定してから，他端に点火する．火が刻印にかかったとき線香をシリンダー内に移した．線香上の残りの刻印まで，すなわち60mm燃焼させたあと残りの線香をシリンダーからとりだした後，イエバエ成虫30匹をシリンダー内に放ち，時間経過にともなうノックダウン虫数を観察記録した．1時間煙霧に被毒させたあとイエバエを集めて清浄な容器に移し，砂糖水を与えて室温（25～27°C）において24時間後の致死率を観察した．

実験結果および考察

I. Ether および thioether 側鎖をもつ化合物

1. 接触試験および局所施用法

(1) Furan および thiophene 系 ester

第1表において，furanの2,5-置換体についてみると，側鎖がalkylの最小単位であるmethyl基の化合物No.19[1]はAllethrinにはおよばないまでもかなりの殺虫効力がみられるが，etherの最小単位であるmethoxymethyl基の化合物No.1の殺虫効果は化合物No.19より弱い．ところで，側鎖の炭素原子が一個ふえたmethoxyethyl基の化合物No.2では殺虫効力は飛躍的に強くなり，Allethrinと同等の強さを示すようになる．

しかし化合物No.2の側鎖の原子配列順が入れかわったethoxymethyl基の化合物No.7では効果はきわめて弱くなり，さらに化合物No.2より炭素鎖を1つふやしたmethoxypropyl基の化合物No.3およびethoxyethyl基の化合物No.4は，いづれも効力が非常に弱い．

Elliottらの5-benzyl-3-furylmethyl chrysanthemate[3]について知られているようにbenzyl側鎖では，furan核の3,5-置換体の方が2,5-置換体より殺虫効果は著しく強いが，alkoxyalkyl側鎖の場合では，methoxymethyl側鎖の化合物No.1と-8，またmethoxyethyl側鎖の化合物No.2と-9にみられるように，3,5-置換体の効力が特にすぐれているとはいえない．3,4-置換化合物ほかおよびそれらのmethyl置換体など第1表をとおしてわかるように，alkoxyalkylfuryl esterの中では化合物No.2の2-methoxyethylfurufyl chrysanthemateの殺虫効果が一番すぐれている．側鎖をthioether基にかえた場合，そのisologueとの効力のちがいに一定の傾向はうかがえなかった．たとえば化合物2と-16とでは，後者の速効性が0.5～0.6倍低いが致死効果については同等かやや下まわる程度である．ところで化合物7とそのisologue，化合物15，とでは逆の傾向がみられる．

次にthiophene系esterでは，側鎖がmethoxymethyl基の化合物17とmethoxyethyl基の化合物18とについてAllethrinとの効力を対照に比べると，まづ5-(2-methoxyethyl)-2-thenyl ester，化合物18は0.01%でAllethrinと同等のKT-50値を示すが，0.00125%ではAllethrinの方が3.2倍もノックダウン効力が大きく，化合物18の速効性は低濃度ではAllethrinより大巾な効力差がついており，その間の濃度—KT-50値の関係は，一定の比率ををもって効果が低くなっている．他方，5-(2-methoxymethyl)-2-thenyl ester，化合物No.17は，濃度0.01%でKT-50値は化合物No.18より0.55倍低いが，0.005%では化合物18と同程度の速効性を示し，0.0025%では効果が逆転するにもかかわらず，更に低濃度の0.00125%では急速に効果を失う，同じガラス面継続接触試験により24時間後の致死率についても，ノックダウン効果と同様に逆転現象がみられた．この場合，化合物No.17は0.00125%の範囲まで濃度—致死率間に一定の関係がみられ，ノックダウン効果の場合のような急速な失活現象はみられなかった．

* 尚，acetone前処置し，風乾したものを用いた．本試験に用いたアセトン浸漬のみによる線香ではイエバエに対してKT-50及び24時間後致死率が観察されなかった．

次に，側鎖 methoxymethyl と methoxyethyl 基について furan および thiophene 環との組合せによる化合物 No. 1, 2, 17 および 18 間の効力関係をみると，ノックダウン効果については，methoxymethyl furfuryl ester（化合物No. 1）が一番弱く，methoxy methyl-2-thenyl ester（化合物 No. 17）および 5-(2-methoxyethyl)-2-thenyl ester（化合物 No. 18）がそれにつぎ，methoxyethylfurfuryl ester（化合物 No. 2）が一番強いが，ガラス面接触試験による 24 時間後の致死率については化合物 No. 1 が他の 3 化合物より一段と効力が低い．Thiophene 系の化合物 No. 17 および -18 は，著しく効力が強くなっておりたとえば濃度 0.005% の結果をみると約 12 倍も化合物 No. 1 より殺虫力がすぐれている．この試験法で最高の殺虫効力を示した化合物は，ノックダウン効果の点でも最高位にあった 5-(2-methoxyethyl)-furfuryl ester，化合物 No. 2 であった．

他方，局所施用法による結果は，ガラス面接触試験法による殺虫率の結果と一部ことなって，化合物 No. 1 ≪化合物 No. 17 ＜化合物 No. 18 ≪化合物 No. 2 の順に強くなる．

まとめとして ether および thioether 側鎖の furan および thiophene 系化合物の中では，methoxyethyl furfuryl ester（化合物 No. 2）が最高の効力を示し，その強さは Allethrin に匹敵し，他の同族体は，分子内の酸素原子を硫黄原子におきかえることにより接触試験法による致死率だけといったように局面的には，Allethrin に近い効果を示すものもあるが各種試験を綜合した結果からは，化合物 No. 2 が furan および thiophene 系同族体中では，群をぬいて強い効果を示した．

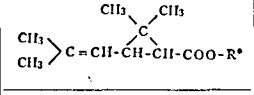
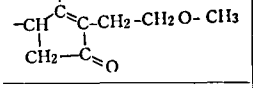
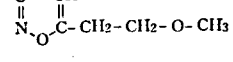
(2) **Cyclopentenyl および isoxazolyl 系 ester**

Furan および thiophene 系 ester について一番強い効果を示した methoxyethyl 基を pyrethrins の alcohol 成分の母核である cyclopentenolone に導入した alcohol を合成し，さらに化合物 No. 20 および isoxazole と組合せた alcohol を合成して化合物 No. 21 として殺虫効果をみたが，化合物 No. 20 の接触試験の24時間後致死率にある程度の効果がみられた他は，注目すべき結果はみられなかった．

(3) **Benzyl 系 ester**

この系列化合物は，第 3 表にみられるように，furan および thiophene 系 ester 中で最高位の効果を示した化合物 No. 2 および 18 の alcohol 部分の側鎖 methoxyethyl 基をもつ化合物 No. 28, 4-(2-methoxyethyl)-benzyl ester の効力はいちじるしくわるく，benzyl ester の場合はむしろ furfuryl および thenyl ester系の中で効力の低かったmethoxymethyl 置換の，4-methoxymethylbenzyl ester（化合物 No. 22）が速効性を示した．ただこの化合物 No. 22 は，低濃度で急速に無効となるが，ortho 位にさらに methyl 基が置換した 4-methoxymethyl-2-methyl-benzyl ester，化合物 No. 26，は濃度 0.01% では化合物 No. 22 より速効性は 0.67 倍と低いにもかかわらず 0.00125% の低濃度で KT-50 値が 1 時間程度であって，第 3 表の alkoxyalkyl benzyl ester の中では低濃度で KT-50 値が測定出来た唯一のものである．化合物 No. 26 に今一つ methyl 基を導入した形の 2,6-dimethyl-4-methoxymethylbenzyl ester，化合物 No. 27 では速効性は低下する．このように benzyl

Table 2. Insecticidal activities of alkoxyalkylcyclopentenyl and isoxazolyl esters against honseflies

No.		Petri-dish method (Succesive contact) Concentration 0.01% KT-50 (min.)	0.01% M* (%)	0.005% KT-50 (min.)	0.005% M (%)	0.0025% KT-50 (min.)	0.0025% M (%)	0.00125% KT-50 (min.)	0.00125% M (%)	Topical application LD_{50} (γ/fly)	n_D^{20}
	R*										
20		45	71.9	>120	47.6	>120	33.1	>120	14.5	>3.2	1.4982
21		>120	23.6	>120	13.3	—	—	—	—	—	1.4937
	Allethrin	4.9	100	6.4	93.0	9.0	74.0	14.4	63.5	0.693	—

* Mortality (dead plus moribund) after 24 hrs.

Table 3. Insecticidal activities of alkoxyalkylbenzyl esters against houseflies

No.	R	R^1	R^2	R^3	Petri-dish method (Succesive contact) Concentation 0.01% KT-50 (min.)	0.01% M* (%)	0.005% KT-50 (min.)	0.005% M (%)	0.0025% KT-50 (min.)	0.0025% M (%)	0.00125% KT-50 (min.)	0.00125% M (%)	Topical application LD_{50} (γ/fly)	n_D(C°)
22	H	H	$-CH_2OCH_3$	H	6.0	100	9.6	100	20	86.5	>120	38.9	0.563	1.5132(20)
23	H	$-CH_2OCH_3$	H	H	15.7	92.2	>120	35.8	>120	28.9	>120	33.6	>3.2	1.5112(29)
24	H	H	$-CH_2OC_2H_5$	H	18.2	93.1	27.9	75.0	>120	51.4	>120	40.2	1.78	1.5091(27)
25	H	H	$-CH_2SC_2H_5$	H	22.0	95.2	40	89.5	>120	59.7	>120	57.9	0.928	1.5342(26)
26	H	H	$-CH_2OCH_3$	$-CH_3$	9.0	99.7	14.1	87.9	29.2	80.1	62	62.3	0.496	1.5179(20)
27	$-CH_3$	H	$-CH_2OCH_3$	$-CH_3$	19.1	86.7	23.2	68.2	>120	50.7	>120	23.8	1.50	1.5121(20)
28	H	H	$-(CH_2)_2OCH_3$	H	>120	21.1	>120	13.6	—	—	—	—	>3.2	1.5072(29)
29	H	$-(CH_2)_2OCH_3$	H	H	23.5	34.3	>120	23.2	—	—	—	—	>3.2	1.5068(30.5)
30	$-CH_3$	H	$-(CH_2)_2OCH_3$	H	>120	12.3	>120	2.7	—	—	—	—	>3.2	1.5189(20)
	Allethrin				5.9	100	6.3	98.2	10.5	80.2	17.7	62.1	0.672	—

* Mortality (dead plus moribund) after 24 hrs.

Table 4. Insecticidal activities of tetramethylcyclopropane carboxylic acid esters against houseflies

No.	A	R	Petri-dish method (Succesive contact) Concentration 0.01% KT-50 (min.)	M* (%)	0.005% KT-50 (min.)	M (%)	0.0025% KT-50 (min.)	M (%)	0.00125% KT-50 (min.)	M (%)	Topical application LD_{50} (γ/fly)	n_D^{20}
31		$-(CH_2)_2OCH_3$	5.3	100	5.7	96	6.0	73.2	8.0	53.3	1.33	1.4853
32		$-CH_2OCH_3$	8.1	100	10.5	100	21	67	24	42.4	1.37	1.5089
33		$-CH_2OCH_3$	14.0	93.6	17	85.0	22	36.1	>120	22.5	2.05	1.5059
	Allethrin		5.4	100	6.7	82.1	10.0	70.5	17.2	59.7	0.723	—

* Mortality (dead plus moribund) after 24 hrs.

Table 5. Insecticidal activity of mosquito coil (dipping formulation, soaked for 30 min. in 0.2% acetone solution) against houseflies.

No.	R^1	R^2	A	Length of the test piece of mosquito coil (area in cross section, 0.3×0.3cm²) 6cm KT-50 minute	6cm Mortality after 24hrs	3cm KT-50 minute	3cm Mortality after 24hrs	n_D (°C)
2	H	$-CH_2CH_2OCH_3$	O	14.1	80	34.4	9.0	1.4939(30)
16	H	$-CH_2CH_2SCH_3$	O	28	60	—	—	1.5144(27)
18	H	$-CH_2CH_2OCH_3$	S	19	60	—	—	1.5146(29.5)
22	H	$-CH_2OCH_3$	-CH=CH-	12.7	100	31.7	54.8	1.5139(20)
26	H	$-CH_2OCH_3$	$-C(CH_3)=CH-$	13.8	100	41	5	1.5179(20)
23	H	H	$-CH=C(CH_2OCH_3)-$	43.5	15	>60	0	1.5112(29)
25	H	$-CH_2SC_2H_5$	-CH=CH-	28.9	50	>60	0	1.5342(26)
28	H	$-CH_2CH_2OCH_3$	-CH=CH-	31	80	—	—	1.5072(29)
30	H	$-CH_2CH_2OCH_3$	$-C(CH_3)=CH-$	>60	7.5	>60	0	1.5189(20)
29	H	-H	$-CH=C(CH_2CH_2OCH_3)-$	40	27.5	>60	2.5	1.5068(30.5)
	Allethrin			8.3	93.2	31	49.1	—

ester 系の化合物のノックダウン効果は比較的に弱いのに反し，致死効果は極めて高く，allethrin の LD-50 値を1.00とした場合の効力比を強いものから二三列挙すると次の通である．4-methoxymethyl-2-methyl〔化合物 No. 26, 効力比 1.33〕＞4-methoxymethyl〔化合物 No. 22, 効力比 1.17〕＞4-ethylthiomethyl〔化合物 No. 25, 効力比 0.71〕>2,6-dimethyl-4-methoxmethyl〔化合物 No. 27, 効力比 0.44〕>4-ethoxymethyl〔化合物 No. 24, 効力比 0.37〕．この表中興味のあることは，furan および thiophene 系化合

物の場合に不活性基と考えられていた ethoxymethyl または ethylthiomethyl 基置換ベンジルエステル (化合物 No. 24, -25) にさえかなりの効果がみられることである.

(4) **Tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester**

上述の各項で活性の強かった代表 ester 三つの alcohol 成分, すなわち 5-(2-methoxyethylfurfuryl)-alcohol, 4-methoxymethylbenzyl alcohol および 4-methoxymethyl-2-methyl benzyl alcoholについて tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester とした. それらの殺虫効果は, ガラス面接触試験法の結果においてノックダウンおよび致死効果とも相当する chrysanthemic acid ester に比較すれば 0.01% の濃度では同等の効果を示したが, 特に低濃度では標題の ester の方が好結果を示した. ただ, 化合物 No. 33, 4-methoxymethyl-2-methyl benzylester, は相当する chrysanthemic acid ester, 化合物 No. 26 より殺虫効果がおとっている. 化合物 No. 33 をのぞいては, 標題 ester のガラス面接触試験の結果はすぐれた効果を示したのに反し, 局所施用法による LD-50 値がいづれも対応する chrysanthemic acid ester の LD-50 値がいづれも 0.5～0.25 倍低くでていることがこの系列化合物の特徴であろう.

2. **線香試験**

(1) **Chrysanthemic acid ester**

Allethrinに近い効果を示したのはmethoxymethylbenzyl ester, 化合物 No. 22, と5-(2-methoxyethyl)-furfuryl ester, 化合物No.2, および4-methoxymethyl-2-methylbenzyl ester, 化合物 No. 26 の三つで, ノックダウン効果は低濃度で Allethrin に近いが, 致死効果は allethrin におよばない.

(2) **Tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester**

供試化合物には Allethrin と同等の効力を示したものはみあたらなかった. Allethrin に近い効果を示したものは methoxy ethylfurfurylester, 化合物 No. 31, であるがノックダウン効果が若干 Allethrin におよばない.

II. **三重結合側鎖をもつ化合物**

1. **接触試験および局所施用法**

(1) **Furan および thiophene 系 ester**

furan および thiophene 誘導体の核置換基の不飽和度と殺虫効力間には極めて興味ある関係が存在し, furan を例にとればその側鎖置換基を水素から低級アルキル, 低級アルケニル, 低級アルキニルの順に不飽和度を増加させるにつれて殺虫効力も飛躍的に増大する. すなわち furfuryl ester には殺虫効果としてほとんどみるべきものはないが勝田ら[1] は 5-methyl furfuryl ester が従来の pyrethroid にみられない簡単な構造であるにもかかわらずかなりの速効性と致死力を有し, さらに 5-allylfurfuryl ester では, 速効性の点においては Allethrinに劣るが致死力はAllethrinよりもはるかに強い効果をもつことを見出した.

一方これまで未開拓の分野であった三重結合置換 furfuryl および thenyl 系 ester の接触法ならびに局所施用法による殺虫効果を第7表に記載するが, これらのデーターからあきらかなように, この系統の化合物はいずれも非常にすぐれた速効性を有するとともに低濃度領域まで極めて安定した効果を示した.

Table 6. Insecticidal activity of mosquito coil (dipping formulation, soaked for 30 min. in 0.2% acetone solution) against houseflies

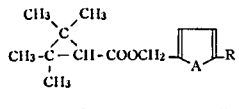
No.			Length of the test piece of mosquito coil (area in cross section, 0.3×0.3cm²)				n_D(°C)
			6cm		3cm		
	R	A	KT-50 minute	Mortality after 24hrs	KT-50 minute	Mortality after 24hrs	
31	$-CH_2CH_2OCH_3$	O	18	65	34	15	1.4853(20)
32	$-CH_2OCH_3$	CH=CH	27.6	40	>60	0	1.5089(20)
33	$-CH_2OCH_3$	C=CH, CH_3	28.8	40	46.9	0	1.5059(20)
	Allethrin		8.9	91.6	24.7	13.0	—

Table 7. Insecticidal activities of alkynylfuryl and thenyl esters against houseflies

No.	R	R¹	R²	A	Petri-dish method (Succesive contact) Concentration 0.01% KT-50 (min.)	0.01% M (%)	0.005% KT-50 (min.)	0.005% M (%)	0.0025% KT-50 (min.)	0.0025% M (%)	0.00125% KT-50 (min.)	0.00125% M (%)	Tpical application LD_{50} (γ/fly)	n_D(°C)
34	2-CH_3	H	-CH_2-C≡CH	O	5.2	100	6.6	100	7.4	100	9.2	96.7	0.390	1.5048(20)
35	2-H	H	-CH_2-C≡CH	O	4.5	100	5.9	100	7.2	100	9.5	100	0.264	1.5030(20)
36	3-H	H	-CH_2-C≡CH	O	4.7	100	5.1	100	5.8	100	8.1	94.6	0.496	1.5058(20)
37	3-H	H	-C≡C-CH_3	O	22.5	94.1	64	79.2	>120	25.1	>120	11.3	2.56	1.5217(20)
38	3-H	H	-CH_2-C≡CH	S	6.4	100	8.2	98	10.3	97	20	71	0.378	1.5202(28)
	Allethrin				6.1	100	11.0	98	18.3	83	32.5	55.2	0.730	

また，核上における置換基の位置のちがいが殺虫効力に大きい影響をあたえることが多く，たとえば 5-benzyl-3-furylmethyl ester の ester 結合位置を 2 位から 3 位へ，すなわち 2,5 置換体から 3,5 置換体に変換することにより後者の殺虫効力が飛躍的に増強されることを Elliott[3]は報告しているが，この三重結合系 ester についてみれば速効性は化合物 No. 36 の 2,5 置換体が他のものより，若干よく，一方 LD-50 値は No. 35 および No. 34 が No. 36 よりわずかにまさる効力を示したが，前述の例にみられるような置換位置の相違による明瞭な殺虫力の差異はみられなかった．

また置換基の炭素鎖中における三重結合の位置が殺虫効力に著しい影響をおよぼし第 7 表の結果から化合物 No. 34～No. 36 はいづれも極めてつよい効力を示すが三重結合が 1 個内側に移動した化合物 No. 37 の殺虫効力は非常に低下した．

この置換基の不飽和度と殺虫力の関係は，さらに thenyl 系 ester にも適合し thiophene 核上の置換基をアルキルからアルケニル，アルキニル基と不飽和度を増加させるにつれて殺虫効力も著しく増大し，特に化合物 No. 38 の 5-(2-propynyl)-thenyl ester は速効性，致死力ともこの系統の中で最もすぐれた効力を示した．

次に furan および thiophene 系 ester の効力を比較した場合，致死力については両者ともにすぐれた効果を示しているが，ノックダウンにおいては furfuryl 系 ester の方が，速効性を示した．このことはおそらく両者の殺虫効力のちがいそのものよりも作用点にた

Table 8. Insecticidal activities of alkynylbenzyl esters against houseflies

No.	R	R¹	R²	Petri-dish method (Succesive contact) Concentration 0.01% KT-50 (min.)	0.01% M (%)	0.005% KT-50 (min.)	0.005% M (%)	0.0025% KT-50 (min.)	0.0025% M (%)	0.00125% KT-50 (min.)	0.00125% M (%)	Topical application LD_{50} (γ/fly)	n_D(°C)
39	H	H	4-CH_2-C≡CH	6.6	100	10.6	100	18.5	98	30	88	0.205	1.5261(20)
40	H	H	3-CH_2-C≡CH	18	83.5	42	70.7	75	72.5	>120	60.4	1.216	1.5264(29)
41	H	H	2-CH_2-C≡CH	>120	45.7	—	—	—	—	—	—	>3.2	1.5282(20)
42	H	H	4-C≡C-CH_3	>120	28	—	—	—	—	—	—	—	1.5418(20)
43	2-CH_3	H	4-CH_2-C≡CH	12.5	100	19	100	40	96.6	>120	66.4	0.352	1.5230(20)
44	2-CH_3	6-CH_3	4-CH_2-C≡CH	19.5	100	23.4	100	35.5	100	37.5	100	0.364	1.5240(20)
	Allethrin			5.5	100	10.5	94.0	16.8	82.1	30.6	53.0	0.670	—

いする affinity の差によるものと考えられる.

(2) **benzyl 系 ester**

第8表の実験結果からこの系統の ester もまた前述の furfuryl, thenyl 系 ester と同様に核置換基の不飽和度の高い三重結合置換 benzyl ester が最もすぐれた効力を示し, 特に No. 39 の4-(2-propynyl) benzyl ester は従来の benzyl 系 ester にみられない市販 Allethrin を上まわる速効性を示すとともに局所施用法による LD-50 値もまた 0.205 r/fly と Allethrin の3倍以上の効力を示した.

次にフエニル核上におけるプロパギルの置換基の位置の相違は殺虫効力に著しい影響をおよぼし, 例えば

Table 9. Insecticidal activities of tetramethylcyclopropane carboxylic acid esters against houseflies

No.	R	R¹	R²	A	Petri-dish method (Succesive contact) Concentration 0.01% KT-50 (min.)	0.01% M* (%)	0.005% KT-50 (min.)	0.005% M (%)	0.0025% KT-50 (min.)	0.0025% M (%)	0.00125% KT-50 (min.)	0.00125% M (%)	Topical application LD_{50} (γfly)	n_D^{20}
45	2-CH_3	H	$-CH_2-C\equiv CH$	O	2.9	100	3.1	100	3.6	100	4.5	100	0.281	1.4952
46	3-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	O	2.9	100	3.1	100	4.4	97	6.0	61.9	0.672	1.4999
47	3-H	H	$-(CH_2)_2-C\equiv CH$	O	6.3	100	6.5	100	7.2	100	8.6	51.8	0.788	1.4893
48	4-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	$>CH=\overset{*}{C}H<$	7.3	100	9.1	100	10.3	100	12.1	91.6	0.335	1.5205
49	4-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	$>C=\overset{*}{C}H<$ (CH_3)	11.2	100	15.5	100	26.5	100	25	80.3	0.333	1.5431
	Allethrin				5.7	100	10.8	96.4	17.3	85.4	31.2	55.6	0.692	—

* The numbering begins with the asterisked atom.

Table 10. Insecticidal activity of mosquito coil (dipping formulation, soaked for 30 min. in 0.2% acetone solution)† against houseflies.

No.	R	R¹	R²	A	Length of the test piece of mosquito coil (area in cross section, 0.3×0.3cm²) 6cm KT-50 minute	6cm Mortality after 24hrs	3cm KT-50 minute	3cm Mortality after 24hrs	n_D(°C)
34††	2-CH_3	H	$-CH_2-C\equiv CH$	O	8.0	95.4	20.3	53.8	1.5048(20)
35	2-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	O	6.0	100	12	100	1.5030(20)
36	3-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	O	7.2	99.5	15.7	87.0	1.5058(20)
38	3-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	S	13.2	80.0	29	10	1.5202(28)
44	4-CH_3	H	$-CH_2-C\equiv CH$	$>C=\overset{*}{C}H<$ (CH_3)	30	35	>60	7.5	1.5240(20)
	Allethrin				8.9	91.6	24.7	13	—

* The numbering begins with the asterisked atom.

† Results shown are for concentration of 0.2% unless otherwise noted.

†† The compound is tested at concentration of 0.1%.

プロパギル基の4位置換体 No. 39 はこの系統の中で最高の効力を示したが，No. 40の3位置換 ester の殺虫性はNo. 39に比べてノックダウン致死効果ともに大巾に低下し，さらに No. 41 の2位置換体ではほとんど無効果となり同じプロパギル置換 ester についてもこの様に位置の相違により著しい効力差がみられた．

次にフエニル核上におけるプロパギル基以外の置換基の存在がおよぼす影響については 4-allylbenzyl ester の例でこの化合物にメチル基を導入したものは未置換の benzyl ester に比べてはるかに効果がよくなり，とくに 2,6-dimethyl 4-allylbenzyl ester[13] が最もすぐれた効力を示したと Elliott はのべているが，この三種結合系 benzyl ester についてはこの様なメチル基の導入による効果の増強はみとめられず，No. 43, No. 44 例のようにむしろその効果は低下した．

(3) **Tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester**

上述の各項で活性の強かった代表的な ester の alcohol 成分，すなわち三重結合系 furfuryl alcohol, benzyl alcohol を用いて標題の ester を合成し検討した結果を第9表に示した．

まずこれらの ester のガラス面接触法による結果から化合物 No. 45, 46 の furfuryl ester のノックダウンは低濃度まで非常によく，とくに化合物 No. 45 の 0.00125% 濃度における KT-50 は 4.5 分でこれまでの菊酸エステルをも含めてこの系統の中で最高の効力を示すとともに致死力の方も極めてすぐれた効果を示した．

また benzyl 系 ester も相当する菊酸エステルと比較してなんら遜色のない効果をもち0.01%濃度におけるノックダウン効果は Allethrin に若干劣るが 0.005%以下の低濃度では Allethrin をはるかにうわまわり，致死効力においても極めてすぐれた効果を示した．

2. 線香試験

(1) **Chrysanthemic acid ester**

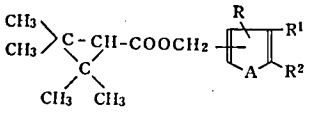
三重結合置換 furfuryl, thenyl, benzyl 系 ester の線香による試験結果を第10表に示すが，これらの中で thenyl および benzyl ester についてはガラス面接触試験でみられたような効果は見出せなかった．しかし一方の furfuryl 系 ester 化合物 No. 34, 35, 36 はいずれも市販の Allethrin をはるかにしのぐすぐれた殺虫効果を示し，将来これらが線香，マット製剤として充分期待される化合物であろうことを示唆した．

(2) **Tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester**

第11表に tetramethylcyclopropane carboxylic acid ester の試験結果を示したが，これらの中で furfuryl 系 ester は第10表の菊酸の furfuryl ester におけると同様にすぐれた殺虫性を有し，とくに化合物 No. 45 は 0.1% 浸漬線香においてノックダウン，致死力とも，これらの系統の中で最も強い効果を示した．

一方，benzyl 系 esterは 接触試験においては，すぐれた致死効果を示すが，線香による試験ではノックダウンもおそく予期した結果は得られなかった．

Table 11. Insecticidal activity of mosquito coil (dipping formulation, soaked for 30 min. in 0.1% acetone solution) against houseflies

No.					Length of the test piece of mosquito coil (area in cross section, 0.3×0.3cm²)				n_D(°C)
					6cm		3cm		
	R	R¹	R²	A	KT-50 minute	Mortality after 24hrs	KT-50 minute	Mortality after 24hrs	
45	2-CH_3	H	$-CH_2-C\equiv CH$	O	7.6	100	11.5	75	1.4952(20)
46	3-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	O	14.0	67.5	26	7.5	1.4999(20)
48	4-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	$>C=C<$ (H, *H)	21	92.5	47	10	1.5205(20)
49	4-H	H	$-CH_2-C\equiv CH$	$>C=C<$ (CH_3, *H)	35	80	>60	18	1.5431(20)
	Allethrin				16.9	33.8	40	2.5	—

* The numbering begins with the asterisked atom.

以上述べて来た alkoxyalkyl, alkylthioalkyl および alkynyl 基を有する furfuryl, thenyl および benzyl 系の新規 pyrethroid について，イエバエに対する殺虫効力を主として Allethrin を対照に試験した結果，まず alkoxyalkyl 置換誘導体については 5-(2-methoxyethyl)-furfuryl ester, 4-methoxymethyl benzyl ester が最もつよい効果を示した．しかしこの置換基のもつ殺虫性は非常に特異的であり，methoxyethyl 基については 2,5 置換の furfuryl についてのみ，また methoxymethyl 基については benzyl ester のみに殺虫活性がみられ，それ以外の組合せによるエステルについて有効なものは見出せなかった．一方置換炭素鎖の不飽和度は殺虫活性に著しい影響をおよぼし，その炭素鎖を低級アルキルからアルケニル，低級アルキニルとその不飽和度を増加させると殺虫効力は飛躍的に増強し特に三重結合置換 ester は furyl, thenyl, benzyl のいずれの系においてもノックダウン，致死力ともに極めてすぐれた効力を示した．

謝辞 本研究に終始協力した吉富製薬研究所の諸氏に感謝する．

文　　献

1) Katsuda, Y., H. Ogami, T. Kunishige, Y. Sugii: *Agr. Biol. Chem.*, 31, 259 (1967).
2) ミカエル，エリオット：特許公報．昭44-10279.
3) Elliott, M., A. W, Farnham. N. F., Janes. H, Needham. B. C. Pearson: *Nature* 213, 493 (1967).
4) Matsui, M., T. Kitahara: *Agr. Biol. Chem.*, 31, 1143 (1967).
5) 中西美智夫，向井俊彦，稲桝修司：特許公報．昭44-27990.
6) Nakanishi, M., T. Mukai, S. Inamasu: France Patent 1569411. 21, Avril (1969).
7) 中西美智夫，向井俊彦，稲桝修司：特許番号 575273.
8) 中西美智夫，向井俊彦：特許公報．昭45-12315.
9) 中西美智夫，向井俊彦，津田　厚：特許公報．昭 45-7073.
10) Katsuda, Y, T. Chikamoto, H. Ogami, H. Hirobe, T. Kunishige: *Agr. Biol. Chem.*, 33, 1361 (1969).
11) 中西美智夫，向井俊彦：特許公報．昭45-7069.
12) 中西美智夫，向井俊彦，津田　厚：特許公報．昭 45-7070; Katsuda. Y., T. Chikamoto, H. Ogami, H. Hirobe, Tsutomu Kunishige: *Agr. Biol. Chem.*, 33, 1361 (1969).
13) Elliott, M., N. F. Janes, K. A. Jeffs, P. H. Needham, R. M. Sawicki: *Nature* 207, 938 (1965).

Summary

Various new pyrethroidal esters of furyl, thenyl and benzyl alcohols which contained alkoxyalkyl, alkylthioalkyl and ethynylalkyl groups were synthesized and evaluated for insecticidal activity against houseflies.

The insecticidal activity of the following compounds was found to be equal or superior to that of allethrin, e. g. 5-(2-methoxyethyl)-furfuryl chrysanthemate, 4-methoxymethyl-benzyl chrysanthemate and most of the 2-propynyl series esters.

For the typical alcohol components, tetramethylcyclopropane carboxylic acid esters were synthesized and the potency of the compounds was also studied.

抄　　録

ハマキガ種1の oblique-banded leaf roller moth の性フェロモン

Sex Pheromone of the Oblique-banded Leaf Roller Moth, W. L. Roelofs, J. P. Tette, Nature 226, 1172 (1970).

1968年に red-banded leaf roller moth (*Argyroteania velutinana*) の雌より分泌される性フェロモンが cis-11-tetradecenyl acetate (I) であることを報告したが，

$$CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_{10}OCOCH_3 \quad (I)$$

その後 (I) を用いての野外における捕集実験で oblique-banded leaf roller moth (*Choristoneura rosaceana*) の雄も強く誘引されることが判明した．そこで，実験室で2万頭の雌を飼育して，常法のように単離，精製を行ない，カラムクロマト法，tlc, glc, オゾン酸化，質量分析などの手段によって，その性フェロモンもまた (I) であることを確認した．

(I)に dodecyl acetate を混ぜると，*A. velutinana* の雄に対する誘引性を非常に強めることがすでにわかっているが，その他の化合物のなかにも，(I)に混入すれば，*C. rosaceana*の雄に対する誘引性を強めることを知った．野外においては，これら2種のガの雌は第2の物質を分泌することによって互に区別しているという可能性もある．　(深海　浩)