

# 昆虫とイソプレノイド

## — フェロモンとホルモン —

田 中 正 三\*

Shōzo Tanaka

### Semiochemicals と Pheromone

動物の中には仲間の個体間の通信を、聴覚や視覚によらないで化学的物質によって行なっているものがある。発情期になると雌猫が性誘引物質を発散させて雄猫を引寄せたり、餌を発見した偵察アリが巣に戻って仲間を引率して発見個所に赴く時に分泌する物質などがこれに当る。このようなシグナル伝達で動物が仲間に特定行動を誘起させるために分泌する物質を、ギリシャ語の Semion (Signal の意味) を冠して Semiochemicals<sup>1)</sup>と呼ぶ。多くの場合 Semiochemicals は揮発性の有機物で、空気を媒介にしてこれを摂受する生物個体の感覚器にまで伝播されて作用するのが普通である。

Semiochemicals には同種の生物の異なる個体間で利用されるものと、異種の生物に作用するもの<sup>2)</sup>があり、特に前者には Pheromone (フェロモン) の名称がつけられている。似た働きをする物質にホルモンがあるが、ホルモンとフェロモンとの相異は、前者が内分泌器官でつくられてその生物個体の異なる器官に作用するものであるのに対し、後者はこれをつくった生物体から環境中に放出されて同種異個体に摂受されて効果を示す点にある。昆虫の世界ではフェロモンによるシグナル伝達が発達しており、特にハチやアリなどの社会性昆虫<sup>\*</sup>では高度に発達していることは衆知の通りである。

<sup>3)</sup> **Primer pheromone.** フェロモンには Primer pheromone と Releaser pheromone の2つの型がある。

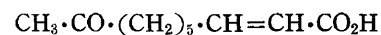
\*本学生物化学研究室

\*注。

社会性昆虫とは集団生活を営み、その社会には階級個体制があつて、形態的にも異なる雌と雄が存在し、卵や幼虫のために育房をつくって発育が終るまで保護するなどのいろいろの習性をもつものをいう。

Primer pheromone はミツバチの女王物質<sup>4)</sup>のように社会性昆虫における階級個体制の調節に役立っているようなものを指す。女王物質は将来女王に育て上げる幼虫のみに与えられる化合物で、唾液腺分泌物の女王寒天質 (Royal jelly) に含まれる有効物質であり、これを食べた幼虫は生殖腺が発達して形態的にも女王バチの姿になる。ミツバチの女王物質は脂肪酸の誘導体で、その化学構造は図1の 9-Keto-2-decenoic acid である<sup>1)</sup>ことが決定された。

図1 ミツバチの女王物質

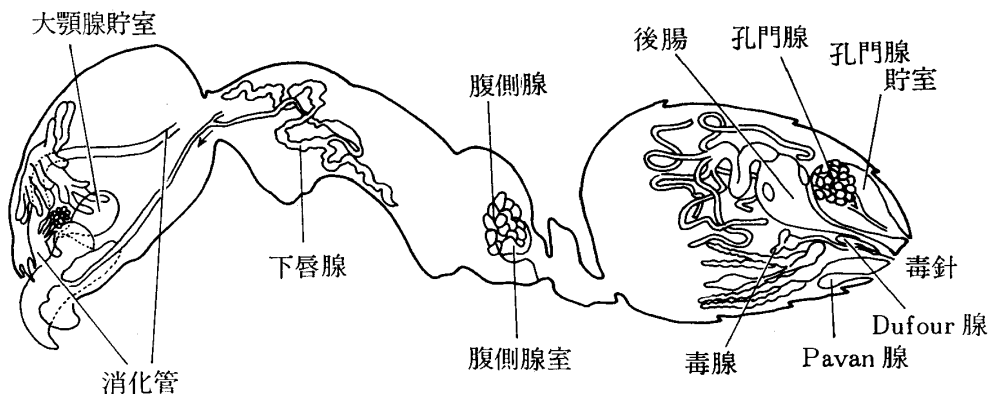


Primer pheromone は試料を集めることがむづかしく、現在までにミツバチの女王物質以外のもので化学的研究が進展しているものはない。

**Releaser pheromone.** 昆虫が異性の誘引、仲間への警戒の呼びかけ、仲間の誘導などのために発散するフェロモンを Releaser pheromone と総称している。これらのフェロモン類は図2に示した種々の外分泌腺<sup>5)</sup>でつくられ、あるものは一端貯蔵囊に貯えられて必要に応じて一時に発散され、あるものは常時外部へ分泌されている。生物種によって異なるが、臭跡フェロモンなどは Dufour 腺、Pavan 腺または毒腺などにつくられ、警報フェロモンは大顎腺や孔門腺で主につくられている。

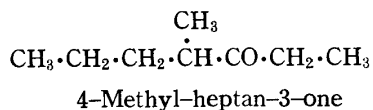
警報フェロモンは仲間に敵の襲来を告げる時に昆虫が分泌するもので、敵に振りかけて侵略者の烙印を押すために使用する。ハチやアリの属する膜翅類やシロアリなどの等翅類の昆虫には多種の警報フェロモンがあることが判明しており、その主なものを表1に示した。この中でハキリアリ (*Atta texana*) の分泌する 4-Methyl heptan-3-one<sup>6)</sup> (図3) は既知の昆虫フェロ

図2 ハタラキアリの外分泌腺



モン中で最も作用が強いものの一つで、その最小作用濃度は  $3.3 \times 10^8 \text{ mole/cm}^3$  といわれている。

図3 ハキリアリの警報フェロモン



招集フェロモンは仲間を呼び集めるために発散するフェロモンで、膜翅類では同一物質が濃度の相異によって警報フェロモンにも招集フェロモンにも使用されている例がある。また、Citral はヤマアリには警報フェロモンであるが、ミツバチには招集フェロモンとして作用し、ハキリアリの 4-Methylheptan-3-one は

表 1 膜翅類, 等翅類昆虫の警報フェロモン<sup>7)</sup>

化合物名	化学構造	昆虫
Nonan-2-one	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	ハチの類(Hymenoptera)
Tridecan-2-one	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	ヤマアリ (Formicinae)
6-Methylheptan-4-one	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	アリの類 (Dolichoderinae)
4-Methylheptan-3-one	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	アリの類 (Myrecinae)
6-Methyl-6-hepten-2-one	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	アリの類 (Dolichoderinae)
Isoamylacetate	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	ハチの類(Hymenoptera)
Citronellol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} \end{array}$	ヤマアリ (Formicinae)
Citral	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \dot{\text{C}} = \text{CH} \cdot \text{CHO} \end{array}$	〃
$\alpha$ -Pinene		シロアリ (Isoptera)
Terpinolene		〃
Limonene		〃

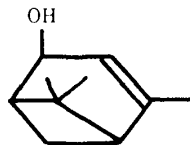
働蟻には作用するが、雄蟻や女王蟻には全く反応がなく、また、うんと濃度が高い場合は働蟻にも招集フェロモンとして働くようになる。このように近縁の生物の間では同一の化合物がフェロモンとして多目的に利用されている例が多いが、属や科を異にする昆虫の間ではフェロモンの化学構造に顕著な相異がみられる。表2は鞘翅類の昆虫の招集フェロモンを掲げたもので、表1の化合物とは構造上の共通性が余りみられない。異性誘引フェロモンは、接合に先立って昆虫が異性

を誘うために発散するフェロモンで、夏の宵にみられる蚊柱や、生殖期に翅の生えたシロアリが集団になって飛びかう群飛と呼ばれる現象は、このフェロモンの作用による。Butenandt<sup>9)</sup>らがカイコの処女雌蛾50万匹を原料として僅かに12 $\mu$ gの収量で結晶としてとり出した異性誘引フェロモンは、はじめて単離精製されて構造決定が行なわれたもので、Bombykol と命名され図4に示す化学構造をもつ脂肪族の不飽和アルコールで、カイコの雄蛾に非常に強い誘引作用を示すことがわか

表 2 . 鞘翅類昆虫の招集フェロモン<sup>8)</sup>

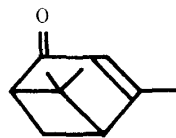
化 合 物 名	化 学 構 造	昆 虫
Methyl oleate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOCH}_3$	カツオブシムシ( <i>Trogoderma grammarium</i> )
Ethyl oleate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	〃
Ethyl palmitate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	〃
Ethyl stearate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	〃
Ethyl linolate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	〃
2-Methyl-6- methylene-7-octene-4-ol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	ククイムシ類( <i>Ips confusus</i> )
2-Methyl-6- methylene-2,7-octadien-4-ol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \quad \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}=\text{CH} \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	〃

Verbenol



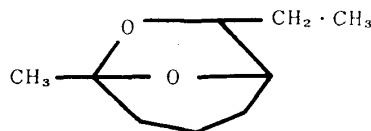
ククイムシ類  
(*Dendroctonus frontalis*)

Verbenone



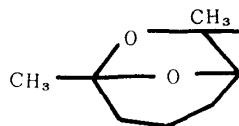
〃

Brevicomin



〃  
(*Dendroctonus brevicomis*)

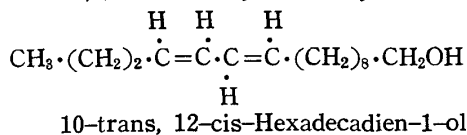
Frontalin



〃  
(*Dendroctonus frontalis*)

った。この発見が化学者に昆虫フェロモンへの関心をまき起こさせることになった。そして蝶や蛾の属する

図4 カイコ蛾の Bombykol



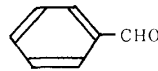
鱗翅類の昆虫からは、その後数多くの異性誘引フェロモンが単離されたが、その中にはドクガ (*Porthetria dispar* L.) のもののように  $10^{-2} \sim 10^{-7} \mu\text{g}$  という超微量で活性がみられるものもある。表3に主な異性誘引フェロモンを示した。

鱗翅類の異性誘引フェロモンの多くは脂肪族不飽和

表3 昆虫の異性誘引フェロモン<sup>1)</sup>

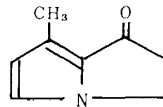
化 合 物 名	化 学 構 造	昆 虫
Valeric acid	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$	ヒメガガンボ ( <i>Limonius californicus</i> )
trans-9-Keto-2-decenoic acid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	ミツバチ ( <i>Apis mellifera</i> )
n-Undecanol	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_9 \cdot \text{CHO}$	メイガ ( <i>Galleria melonella</i> )
cis-7-Dodecenyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{OCOCH}_3$	<i>Trichoplusia ni</i>
trans-7-Dodecenyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{OCOCH}_3$	ハマキガ ( <i>Argyroproce leucotreta</i> )
cis-8-Dodecenyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{OCOCH}_3$	<i>Gropholitha moleta</i>
cis-9-Tetradecen-1-ol	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	<i>Laphygma frugiperda</i>
cis-9-Tetradecenyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	<i>Bryotopa similis</i>
trans-9-Tetradecenyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	〃
cis-11-Tetradecenyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{OCOCH}_3$	ハマキガ ( <i>Argyrotaenia velutinana</i> )
trans-3-cis-5-Tetradecadienoic acid	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	<i>Attagenus megatoma</i>
trans-10-cis-12-Hexadecadien-1-ol	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	カイコ ( <i>Bombyx mori</i> )
cis-8, 9-Epoxy-2-methyl octadecane	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_3$	ドクガ ( <i>Porthetria dispar</i> )
Hexadecanyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	マダラチャウ ( <i>Lycorea ceres ceres</i> )
cis-11-Octadecenyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{OCOCH}_3$	〃
trans, trans-3, 7-Dimethyl deca-2, 6-dien-1, 10-diol	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	<i>Danaus gilippus berenica</i>
trans, trans-10-Hydroxy-3, 7-dimethyl dec-2, 6-dienoic acid	$\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	<i>Danaus plexippus</i>
trans, trans-3, 7-Dimethyl dec-2, 6-dien-1, 10-dioic acid	$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	〃
trans-10-Propyl-5, 9-tridecadienyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OCOCH}_3$	キバガ ( <i>Pectinophora gossypiella</i> )
cis-7-Dodecenyl acetate	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} = \overset{\text{H}}{\text{C}} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{OCOCH}_3$	<i>Trichoplusia ni</i>

Benzaldehyde



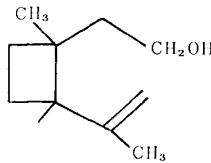
ヤガ (*Leucania impura*)

2,3-Dihydro-7-methyl-1  
H-pyrrolizidin-1-one



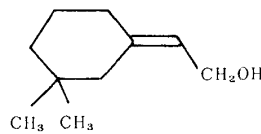
マダラチヨウ  
(*Danaus gilippus brevice*)

cis-2-Isopropenyl 1-methyl-1  
cyclobutane ethanol



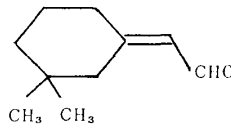
ゾウビムシ  
(*Anthonomus grandis*)

cis-3,3-Dimethyl-Δ<sup>1,β</sup>  
cyclohexane ethanol



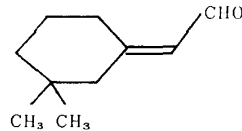
〃

cis-3,3-Dimethyl-Δ<sup>1,β</sup>  
cyclohexane acetaldehyde



〃

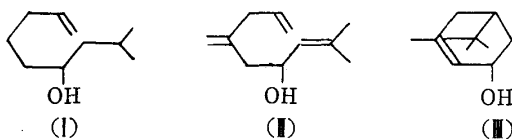
trans-3,3-Dimethyl-Δ<sup>1,β</sup>  
cyclohexane acetaldehyde



〃

アルコールかその酢酸エステルで、ゾウビムシのようなポリメチレン型の環状構造をもつものとは著しく異っている。特に木材を侵食する鞘翅類の昆虫では侵入孔からこぼれ出る糞と樹粉の混合物である Frass の中に誘引物質<sup>12)</sup>が含まれており、例えば林産には大害虫といわれているイキムシの類の *Ips confusus* の Frass から単離された 2-Methyl-6-methylene-7-octen-4-ol (図5の I) や (II), (III) のテルペンアルコール類<sup>13)</sup>は寄主の樹木の成分であるテルペノイドを前駆物質にしてつくられたと推定される構造をもっている。

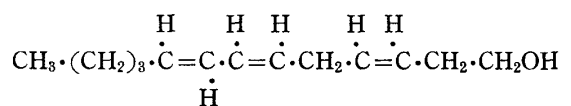
図5 *Ips confusus* の異性誘引物質



臭跡フェロモンは主として社会性昆虫が発散するフェロモンで、餌を発見した昆虫が巣に戻って仲間を発見場所に導く時などに使うものである。臭跡フェロ

モンはアリなどでは消化器から分泌される。表4は膜翅類や等翅類の臭跡フェロモンを一括して示したもので、モノテルペンやセスキテルペンの誘導体が多く、その前駆物質は植物に由来するものか、自らが全合成しているのかは明らかでない。臭跡フェロモンの中にはシロアリの一種の *Reticulitermes virginicus* の分泌する n-cis-3, cis-6, trans-8, Dodecatrien-1-ol<sup>14)</sup> (図6) のようにガラスの間切りをした容器を使用する試験で、0.1 picogram という超微量でガラス越しに効果が認められたというものもある。

図6 *Reticulitermes* の臭跡フェロモン



cis, cis, trans-3, 6, 8-Dodecatrien-1-ol

表 4 昆虫の臭跡フェロモン<sup>15)</sup>

化 合 物 名	化 学 構 造	昆 虫
Geraniol	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{t}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{t}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	ミツバチ ( <i>Apis mellifera</i> )
Geranial	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{t}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{t}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CHO}$	〃
Geranic acid	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{t}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{t}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	〃
Nerol	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{t}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{c}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	〃
Nerolic acid	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{t}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{c}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	〃
d-Farnescene	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH}_2$	イロアリ ( <i>Aphaenogaster longiceps</i> )
Terrestrol(2, 3-Dihydro-farnesol)	$\text{CH}_3 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	マルハナバチ ( <i>Bombus terrestris</i> )
Dendrolasin	$\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{H} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 - \underset{\text{HC}}{\overset{\text{O}}{\parallel}} \text{C} - \underset{\text{CH}}{\overset{\text{O}}{\parallel}} \text{CH}$	Dendrolasius fuliginosus

フェロモンの化学構造と活性との関係

昆虫のフェロモンの化学構造を通覧すると、その炭素骨格が長鎖の脂肪酸や脂肪族アルコールであるか、テルペンやセスキテルペン型のイソプレノイドである。そしてハキリアリの警報フェロモンを例にとると、天然の 4-Methylheptan-3-one の異性体や類似構造をもつケトン類はみな大なり小なり警報フェロモンとしての活性をもっている。表 5 は合成したケトン類の化学構造と活性との関係を示したものであるが、主鎖の炭素数は 7 のものが強く、また、炭素数 7 のもの間ではカルボニル基が 3-C または 2-C にあるものが活性が高い。また、メチル側鎖のある方が強力で、側鎖の位置は 4-C に近づくほど強くなっている。

ヤガの *Porthetria dispar* の異性誘引フェロモン活性は天然のもの (図 7 (I)) と炭素が 2 個多いもの

(III) および 2 個少ないもの (II) の二つの合成品との間に格段の差異<sup>17)</sup>がある。

このような事実はフェロモンの摂受が感覚子に存在する摂受物質とフェロモンとの結合によって行なわれていることを示唆する。

図 7 ヤガの異性誘引フェロモンと類似合成物質の活性

- $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O}$
- I. 天然物  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\cdot}{\text{C}}} \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$   
(活性)
- $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O}$
- II. 合成物  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\cdot}{\text{C}}} \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$   
(不活性)
- $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O}$
- III. 合成物  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \underset{\cdot}{\overset{\cdot}{\text{C}}} \text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$   
(活性)

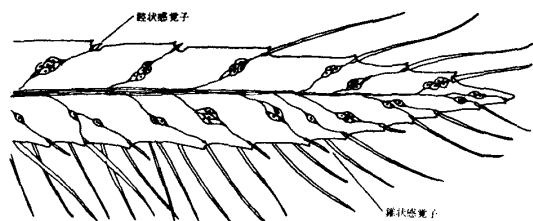
表 5 ハキリアリの警報フェロモン活性をもつ合成物質とその活性

化合物名	化学構造	最小作用濃度 (mole/cm <sup>3</sup> )
4-Methylheptan-3-one(天然物質)	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ 7 6 5 4 3 2 1	$3.3 \times 10^8$
2-Methylheptan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}} \cdot \text{CH}_3$	$3.3 \times 10^{14}$
5-Methylheptan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$3.4 \times 10^{11}$
6-Methylheptan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{13}$
Heptan-2-one	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$5.3 \times 10^{11}$
Heptan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$6.7 \times 10^{11}$
Heptan-4-one	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$7.7 \times 10^{14}$
4-Methylpentan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$2.4 \times 10^{14}$
4-Methylhexan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$1.1 \times 10^{12}$
Pentan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$4.7 \times 10^{15}$
Hexan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$1.7 \times 10^{14}$
Heptan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$6.7 \times 10^{11}$
Octan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$2.6 \times 10^{11}$
Nonan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$8.7 \times 10^{11}$
Decan-3-one	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	$2.6 \times 10^{12}$

フェロモンの摂受機構

昆虫の触角には種々の形態の感覚子<sup>18)</sup> (Sensillae) があり、フェロモンはこれによって摂受されるといわれている (図8)。感覚子には神経細胞の樹状突起が拡

図 8



がっており、フェロモンが細胞膜に達して感覚物質と反応すると興奮は電気的なレスポンスとなって脳にまで伝達される。Moore<sup>19)</sup>らはフェロモン感覚の化学機構は哺乳動物における嗅覚に酷似して、感覚子に特異構造をもつタンパク質があり、これにフェロモンが結合するとの仮説を提出している。その関係は酵素の反応における酵素タンパクと基質との関係に似て、酵素タンパクの活性中心にある結合部位の立体構造と結合す

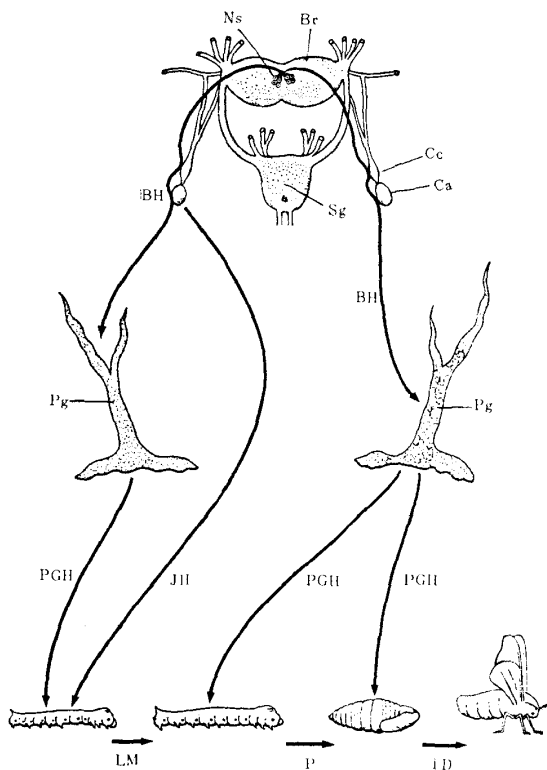
ることができる構造をもつ化合物のみが基質となることができるように、感覚子の摂受タンパクの結合部位に結合できる構造のものだけがフェロモン活性を示すとするものである。このような特異タンパクの存在について、Riddiford<sup>20)</sup>らはヤママユ蛾の雄の触角を、タンパク質の立体構造に変化をおこさせるホルマリンや尿素で処理すると異性誘引フェロモンに対する感受性が著しく低下することから Moore<sup>19)</sup>らの推定を支持している。

昆虫の生長と変態を調節するホルモン

孵化した昆虫が幼虫期や蛹を経て成虫になるまでの過程では何回かの脱皮が行なわれながら生長する。カイコに例をとると幼虫期に4回の幼虫脱皮が行なわれ、その都度、より大型の幼虫になるが、幼虫期の末期には蛹になり、さらに蛹は成虫になる。幼虫→蛹→成虫の変化は変態と呼ばれているが、これも広義には脱皮の一つの型である。そして、脱皮による新しい形態の個体が生れるのを調節しているものが変態調節ホルモンと呼ばれるホルモンである。このホルモンを分泌する昆虫の内分泌腺には、脳、前胸腺およびアラタ<sup>21)</sup>体の三種がある (図9)。脳ホルモンは脳全体から

分泌されるものでなく、脳間部にある神経分泌細胞からのみ分泌される。脳ホルモンは前胸腺刺激ホルモンとも呼ばれ前胸腺に運ばれて、この腺からのホルモンの分泌を促す。前胸腺ホルモンは幼虫の蛹化と蛹の成虫化を誘導する作用をもつので変態促進ホルモン、あるいは蛹化ホルモンといわれている。アラタ体から分泌されるホルモンは幼虫の形態を維持させる作用をもつホルモンで、前胸腺ホルモンと共働して幼虫を脱皮生長させるから幼若ホルモンと呼ばれている。この三つのホルモンの内脳ホルモンの本質についてはこれをコレステロール<sup>22)</sup>とする研究とタン白質またはオリゴペプチド<sup>23)</sup>とする研究とが対立しているが、前胸腺ホルモンと幼若ホルモンについては化学的研究が進み、化学構造なども決定し、ともにイソプレノイドに属する化合物であることが明らかになった。

図9 カイコの脱皮に関するホルモンの内分泌腺と制御機構



注 Br 脳 BH 脳ホルモン LM 幼虫脱皮  
 Ns 神経分泌細胞 JH 幼若ホルモン P 蛹化  
 Ca アラタ体 PGH 前胸腺ホルモン  
 Cc 側心体 Pg 前胸腺 ID 成虫化

変態に際して、表皮細胞は前胸腺ホルモンの刺激によって盛んにクチクラ質を分泌するが、共働するアラタ体ホルモンの濃度が高い時は幼虫型のクチクラを、また、濃度が低くなると成虫型のクチクラを分泌する。

したがって、アラタ体ホルモンの分泌が盛んな間は幼虫は脱皮変態を繰返して生長するが、幼虫期の最後の令(カイコでは4回脱皮して5令で蛹化するのが普通である)の末期になると生理条件が変わってアラタ体からのホルモン分泌がほとんどなくなり成虫への変態がはじまる。

### 変態促進ホルモンとその作用

前胸腺から分泌される変態促進ホルモンは、1954年に Butenandt<sup>24)</sup>らによりカイコの蛹500mgを用いて単離が行なわれ、25mgの収量で結晶として取出された。この物質は Ecdysone と命名され、クロバエ(Calliphora erythrocephala)を試験生物としたテストで0.01μgの微量で蛹化促進作用が認められた。その後カイコからは Ecdysone よりは含量は少ないが、活性はより高い第2の蛹化促進物質が単離されたから、前者を α-Ecdysone 後者を β-Ecdysone と名づけて区別することになったが、さらに、他の昆虫や甲殻類に数多くの蛹化促進物質の存在することが判明したので、α-Ecdysone のみを Ecdysone、β-を Ecdysterone と呼ぶようになった。

これらのホルモン類の化学構造は Karlson<sup>25)</sup>らによって研究され最終的にはX線回析によって決定された。第6表は昆虫および甲殻類から単離された変態促進物質の一覧であるが、変態に直接的な役割を演じているのは Ecdysterone であり、Ecdysone 以外のは脂肪体などの組織の中で Ecdysterone に変化した後作用するといわれている。

脱皮の時には表皮細胞は新しいクチクラ質と脱皮液とを分泌し、古いクチクラ層が離脱するが、脱皮液には特殊の酵素が含まれていて古いクチクラの内層を消化して吸収する。そして、変態促進ホルモンは表皮細胞におけるDNAの作用に関連し、間接的にクチクラのタン白質の合成を調節するものであることが判明してきている。

第9図に示す哺乳動物の副腎皮質ホルモンや性ホルモンなどと同様に昆虫の変態促進ホルモンもステロイドの骨格と α, β 不飽和ケトン構造をもっているが、不飽和構造が哺乳動物のものではA環にあるのに対し、昆虫のホルモンはB環にある。また、A, Bの縮合環が哺乳動物のものではたがい trans の関係、すなわち5位の水素が α の立体配位をとるのに対し、昆虫のものでは A/B cis すなわち5位の水素が β 配位をとる点異なる。も一つの相異点は、これらのホルモンの前駆物質であるコレステロールの炭素骨格が

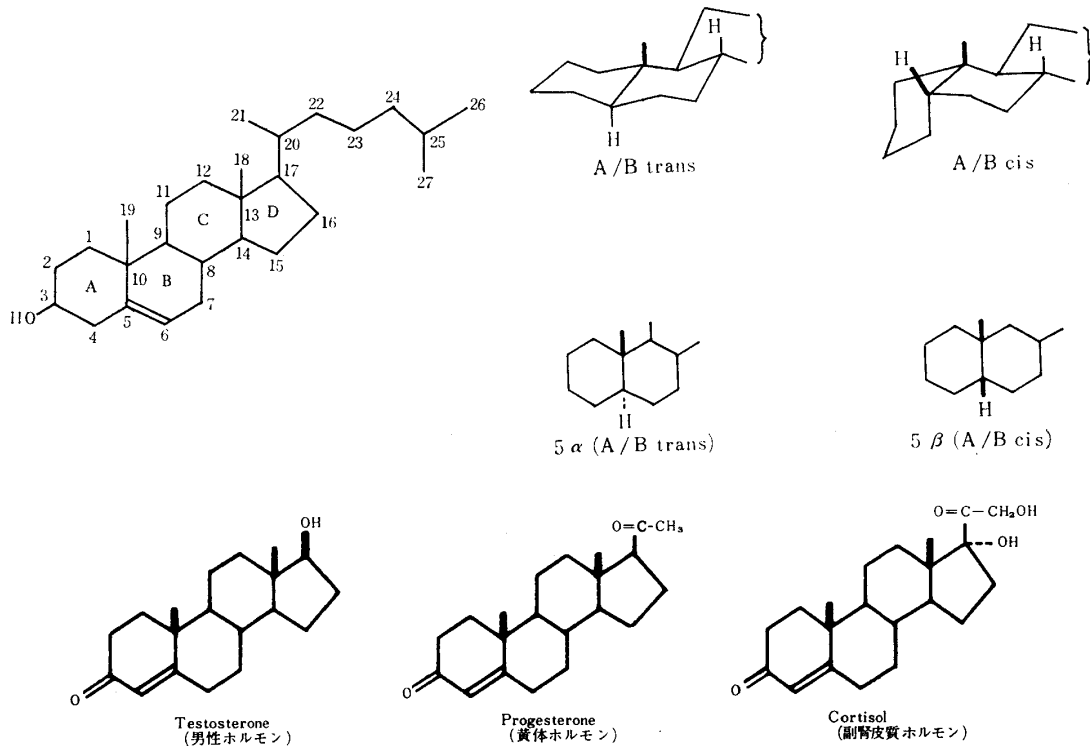


第6表 昆虫, 甲殻類の変態促進ホルモン (27)(28)(29)

名 称	化学構造	単離された生物
Ecdysone ( $\alpha$ -Ecdysone)		カイコ ( <i>Bombyx mori</i> ) モロッコイナゴ ( <i>Dociostaurus maroccans</i> ) タバコツノムシ ( <i>Monduca sexta</i> ) ヤママユガ ( <i>Antherea pernyi</i> )
Ecdysterone ( $\beta$ -Ecdysone, Crustecdysone)		カイコ, モロッコイナゴ, タバコツノムシ, ヤママユガ クロバエ ( <i>Calliphora stygia</i> ) 海産ザリガニ ( <i>Jasus lalandei</i> ) カニの類 ( <i>Callinectes sapidus</i> )
20, 26-Dihydroxy- ecdysone		タバコツノムシ ( <i>Manduca sexta</i> )
2-Deoxy- crustecdysone		海産ザリガニ ( <i>Jasus lalandei</i> )
Callinecdysone		カニの類 ( <i>Callinectes sapidus</i> )

昆虫のホルモンでは全部残っているが、ホ乳動物のホルモンでは17-Cの側鎖が全く失われているか、短かくなっている。

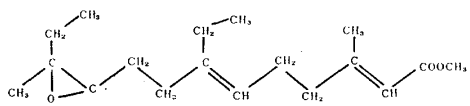
第9図 ホ乳動物のステロイドホルモンとコレステロール



幼若ホルモンとその作用

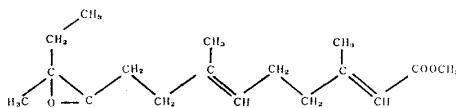
アラタ体から分泌されるホルモンは昆虫を幼虫の状態  
で生長させるので幼若ホルモン (Juvenile hormone)  
と命名されている。幼若ホルモンは最初セクロピア蚕  
(*Hyalophora cecropia*) の雄の幼虫の腹に蓄積され  
ている油脂の中に発見され Ecdysone より稍遅れて単  
離に成功した。これには第10図の (I) (II) の二種  
があり、いずれもセスキテルペンアルコールの Far-  
nesol の誘導体とみられる鎖状の炭素骨格をもつ化合  
物である。これらの物質は試験生物として鞘翅類のゴ  
ミムンダマンを用いると  $2 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ 、メイガでは  $5 \times$   
 $10^{-6} \mu\text{g}$  の微量でその活性を認めることができる。

第10図 昆虫の幼若ホルモン



Juvenile hormone I

(Methyl 10,11-epoxy-7,11-ethyl-3-methyl  
-10,11-cis, 2-trans, 6-trans-tridecadienoate)



Juvenile hormone II

(Methyl 10,11-epoxy-11-ethyl-3,7-dimethyl  
-10,11-cis, 2-trans, 6-trans-tridecadienoate)

オオサンガメを試験生物として、合成した *d*, *l*-  
型の幼若ホルモンの異性体や Farnesol, Farnesoyl  
methyl などの相対活性をしらべると第7表のように  
Farnesol などにも弱い活性が認められ Farnesol や  
Farnesoic acid が幼若ホルモンの前駆物質と推測され  
る。

表7. 幼若ホルモン活性物質の構造と相対活性<sup>35)</sup>

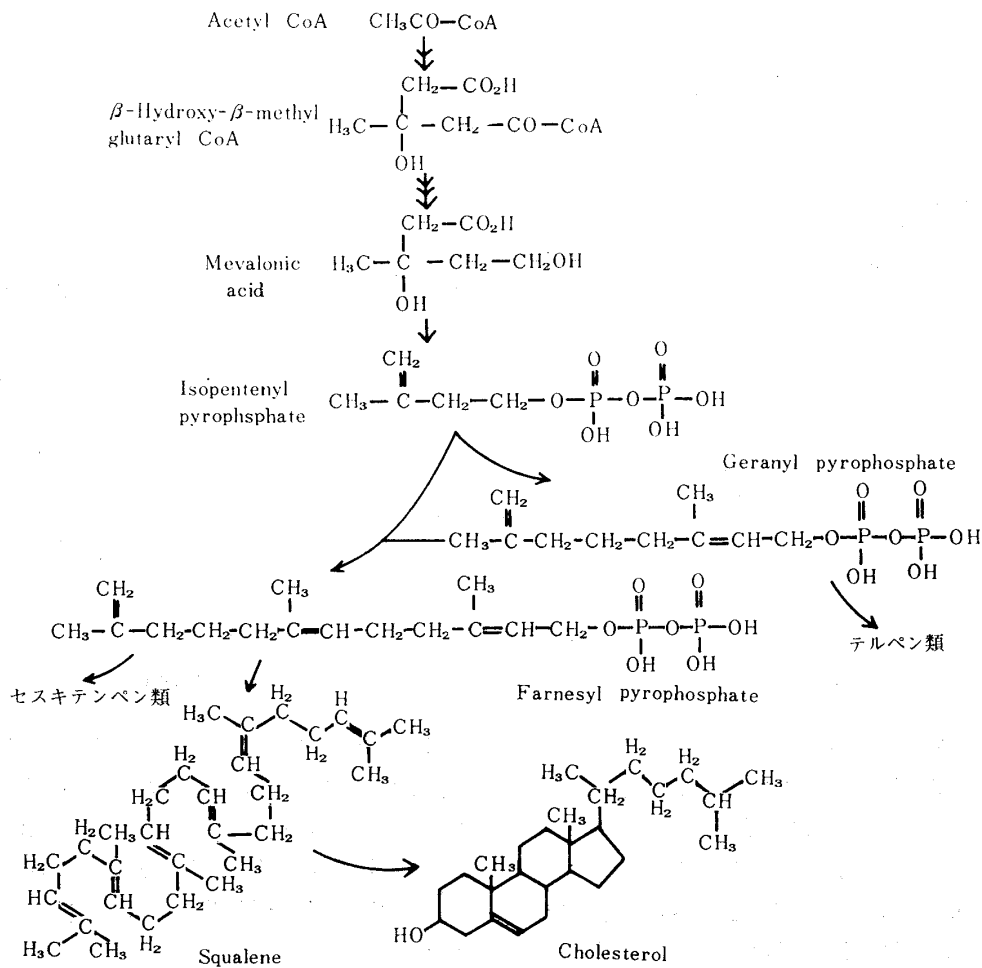
最小必要量 ( $\mu\text{g/g}$ )

天然 Farnesol(70%がtrans, trans)	2300.0
d,l-Juvenile hormone(trans, trans, trans)	19.2
Methyl farnesoate	6.9
d,l-Juvenile hormone(trans, trans, cis)	2.3

昆虫のイソプレノイド生合成能

昆虫の幼若ホルモンや変態促進ホルモンは明らかに  
セスキテルペンやステロールの炭素骨格をもっており、  
また、前掲のフェロモンの中にはテルペンやその誘導  
体が数多く存在している。テルペン、セスキテルペン、  
ステロイド、カロチノイドなどには、いずれも  $\text{C}_5\text{H}_8$   
のイソプレンの重合した形の炭素骨格が存在するので  
総括してイソプレノイドの名で呼ばれている。イソプ  
レノイドの生合成は微生物から高等生物までみなアセ  
チル CoA 3分子の重縮合でできるメバロン酸を共通の  
前駆物質とし、これより生成するイソペンテニルピロ  
リン酸の縮合で生成することが判明している(第11図)。

第11図 イソプレノイドの生合成過程



しかし、昆虫に関する限りイソプレノイドの合成能はかなり低く、メバロン酸からフェロモンなどのテルペン炭素骨格をもつ物質の生合成は僅かにナナフシの類<sup>36)</sup>について認めた報告がみられるぐらいで、コレステロールに至ってはクロバエや鱗翅類の昆虫数種について合成能を欠くことが確認されており、また、鞘翅類の *Xyleborus ferrugineus* の幼虫はスクアレンの環化<sup>38)</sup>の段階でコレステロールの合成ができぬことが判明している。したがって、フェロモンや変態促進ホルモン、アラタ体ホルモンの生産には餌料中のイソプレノイドが利用されていると考えている人が多い。

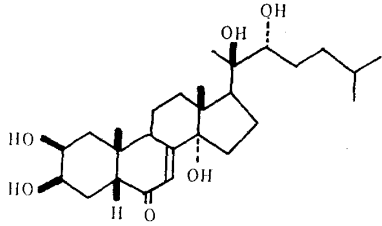
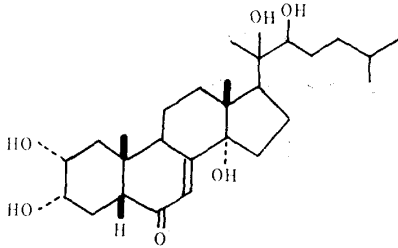
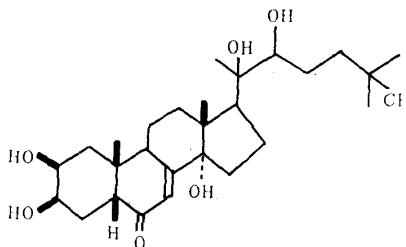
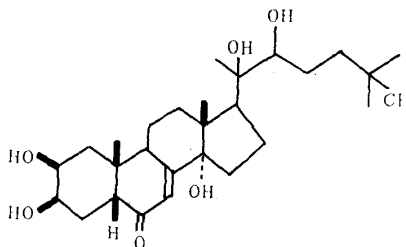
Ecdysterone が炭素骨格を同じうするコレステロールから合成されることは *Calliphora*, カイコその他数種の昆虫について証明されている<sup>39)</sup>。また、草食性や雑食性の昆虫では、C29の植物ステロールやC28のエルゴステロールから Ecdysterone をつくっていることも証明されている。*Xyleborus ferrugineus* ではコレ

ステロールは利用できず、消化管に共生している *Fusarium* の生産するエルゴステロールによって生育することができるという変わった例<sup>40)</sup>もある。

#### 昆虫の変態促進物質の植物界における分布

1966年<sup>41)</sup>中西らは、我国で古くから制ガン剤として服用されていた民間薬の「百人青」——(トガリバマキ, *Podocarpus nakaii* Hay) に、カイコの幼虫に強い蛹化促進作用を示す物質が含まれていることを発見し、これに Ponasterone と命名した。Ponasterone はトガリバマキの乾燥葉 6 kg から 10 g に近い高収量でえられ、薄層クロマト等で分離精製すると第 8 表に示す 4 種の類縁化合物が混在していることがわかった。それで、主成分を Ponasterone A とし、他をそれぞれ B, C, D として化学構造の研究を行った結果いずれも Ecdysterone と同様に B 環に  $\alpha$ ,  $\beta$  不飽和ケトン<sup>42)</sup>の構造をもつステロイドケトンであることが判明した。

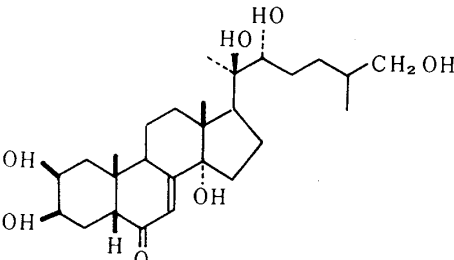
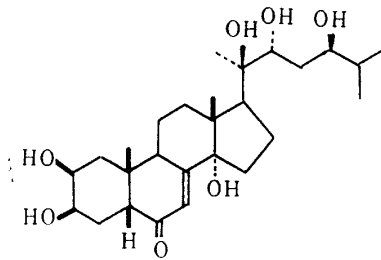
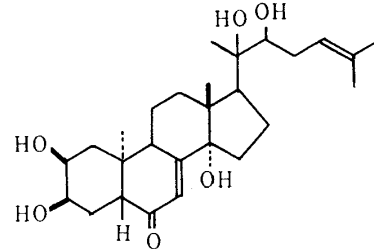
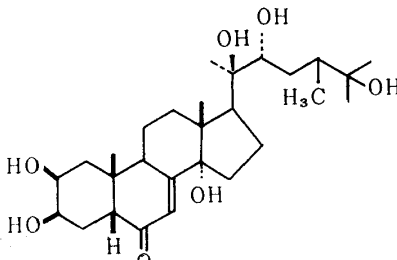
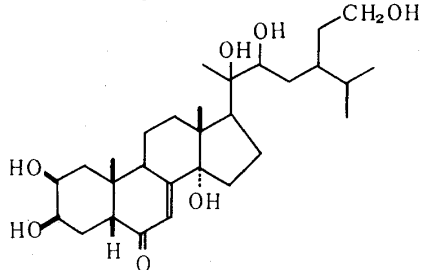
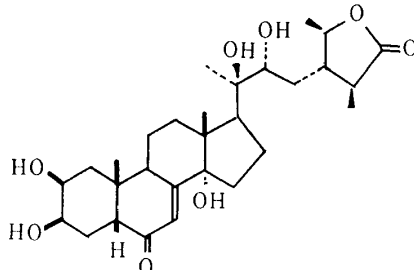
第8表 トガリバマキの昆虫変態促進物質<sup>42)</sup>

名 称	化学構造	含 量(混合物10g中)
Ponasterone A		9.5 g
Ponasterone B		0.4
Ponasterone C		0.4
Ponasterone D		0.1

その後、マキ科やイチイ科の針葉樹の外にヒユ科の植物やワラビ、ゼンマイなどの裸子植物など<sup>43)</sup>50種に及ぶ植物に蛹化促進作用をもつステロイドケトンが含まれていることが発見された。現在のところ藻類や菌類を除くほとんどすべての植物に分布がみられ、30に近い活性物質が単離され、構造も決定されている。その中には昆虫の Ecdysterone と同様に C 27 のものばかりでなく、C 28、C 29 の植物ステロールの炭素骨格をもつものもある。

特に注目すべきはカイコ蛾から単離された Ecdysone や Ecdysterone がマキ、イノコズチ、キンランソウなどにも発見されることである。<sup>44)</sup>また、カイコの幼虫がほとんど唯一の食草にしているクワの葉に植物性の変態促進物質の Inokosterone や 20-Hydroxyecdysone が含有されており、これを摂食する昆虫には植物由来のステロイドケトンがどのような作用を示すかは興味のある問題になる。

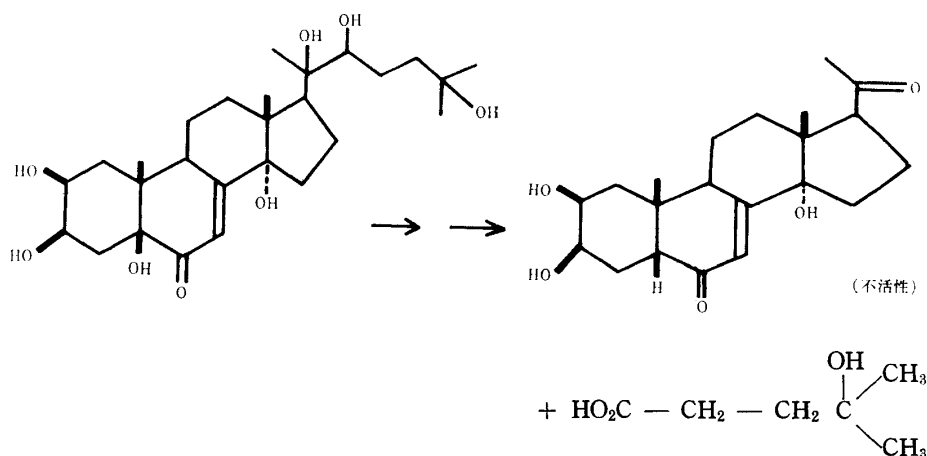
第9表 数種の植物性の変態促進物質とその構造<sup>46)</sup>

名称	化学構造	含有植物
Inokosterone		イノコズチの類 ( <i>Achyranthes rubrofusca</i> ) ( <i>Achyranthes fanriei</i> ) ハマゴウの類 ( <i>Vitex megapota mica</i> )
Pterosterone		ワラビ ( <i>Pteridium aquilinum</i> ) ヒメシダ ( <i>Dryopteris thelypteris</i> ) コウヤワラビ ( <i>Onoclea sensibilis</i> )
Stachysterone		キブシ ( <i>Stachyurus praecox</i> )
Makisterone A		ラカンマキ ( <i>Podocarpus macrophyllus</i> )
Amarasterone B		イノコズチモドキ ( <i>Cyathula capitata</i> )
Cyasterone		イノコズチモドキ ( <i>Cyathula capitata</i> ) キンランソウ ( <i>Ajuga decumbens</i> )

**植物性変態促進物質の昆虫への影響**

昆虫の蛹化ホルモン活性をもつ物質が広く植物界にも分布するという事実は、Ecdysterone がホルモンの定義通りに、昆虫の内分泌器官で合成されたものであるか、それとも食草に由来するものが、一たんこれらの器官にプールされ、必要に応じて分泌されてくるものなのかの疑問を投げかける。前述のように、昆虫はコレステロール合成能は欠くが、コレステロールや植物ステロールから Ecdysterone の合成はできるから、もし食草の変態促進物質がそのまま摂取吸収されて活性を示すならば、この過剰の促進物質のために代謝のバランスは乱され有害な影響が現われることも考えられる。植物性変態促進物質は注射すれば、明らかにホルモン活性が認められるが、経口的に与えた場合には、昆虫の種により、変態促進物質の構造のちがいによっ

て有害作用が現われたり、全く代謝攪乱がおこらなかったりする。この理由として、昆虫の消化器からはこれらの物質は吸収されないとする研究もあり、また、吸収されても速かに解毒されるとする説もある。カイコに関しては、乾燥クワ葉粉末と人工飼料との混合物で飼育しながら、Inokosterone を与えると、3令の幼虫では脱皮が1日早くなるが全部上簇せずに弊死し、5令3日目に与えると約半数が営繭しないで死ぬから Inokosterone は吸収されるが、その活性はそれほど早急には失われないようである。最近、クロバエやホシカメムシを用いて<sup>14</sup>Cで標識したものを経口的に与えた研究で、速かに吸収されるが脂肪体にある水酸化酵素によって次式のように酸化分解され不活性化されることが明かにされた。



このような諸事実から、昆虫の変態促進ホルモンは、ステロールを前駆物質として昆虫が自力で合成するものであり、食草中の植物性変態促進物質を利用したものではないことは確かなようである。

何故に植物に昆虫の変態促進活性をもつ物質が広く分布しているのかの謎は昆虫とは関係のない問題のようである。植物は虫害を避けるため、このような昆虫の代謝攪乱をおこす有害物質を生産して蓄積しているとする説もあるが、あまりにもヒトの主観の強い見方である。

Ecdysterone には植物の生長ホルモンの1つである Gibberellin A<sub>3</sub> の約10%の活性があるとの報告もあり、植物性の変態促進物質は植物自身にとって未知の生理作用をもつ作用物質であるのではなからうか。

**昆虫の食草選択性と植物成分との関係**

カイコやアゲハチョウのように草食性昆虫には食草の種を限定する、いわゆる、単食性のものが少くない。カイコは実験的にはクワ以外にセイヨウタンポポの葉を飼料としても育つが、つくる繭はクワを食草にしたものと比べると遙かに貧弱であり、また、アキノノゲシ、コウゾ、セイヨウタンポポ、オオイタビなどの葉も食べるが営繭しないうちに死亡する。このような昆虫の食草選択性は、食草中にその昆虫が生育に必要なとするすべての栄養素を十分含んでいることと、昆虫が忌避する物質を含んでいないことなどできまると思われる。カイコの餌料の必須要素にはタン白質、糖質、脂質などの主要栄養素のほか、誘引物質、嚙咬促進物質、嚙下促進物質の三群に別けて第10表の化合物が必要なことが知られている。

表10 主栄養素以外のカイコの必須摂食因子<sup>54)</sup>

(1) 誘引物質
$\beta, \gamma$ -Hexenol, $\beta, \gamma$ -Hexenal
Citral, Terpinyl acetate, Linalool,
Linalyl acetate,
n-Butyl propionate
(2) 嚙咬促進物質
Isoquercetin, Morin, Chlorogenic acid
Ascorbic acid, $\beta$ -Sitosterol
(3) 嚙下促進物質
Cellulose, Sucrose, Inositol

しかし、これらの化合物はいずれも植物には広く分布しているものであり、カイコの食草選択性の決定因子とは考えにくい。現にカイコが摂食するもの、しないものを併せて30種に及ぶ植物の葉をしらべた結果も<sup>56)</sup>上記の成分に顕著な差異を認めることができなかった。

クワの葉のヘキサン抽出物をクロマト分画して多数の画分に別け、人工飼料に加えてカイコの生育効果をしらべると、 $\beta$ -Sitosterol<sup>57)</sup>が含まれている画分に効果の大きいものが存在する。このものは純粋の $\beta$ -Sitosterol との比較試験で同一物質でないこともわかった。また、Farnesol や Farnesoic acid の誘導体とも異なる。現在のところでは、この物質は、極性の大きくないイソプレノイドと推定されるがその本体はなお不明である。このものがカイコがクワを食草とする選択性決定因子かどうかは、今後の研究にまたねばならない。

昆虫にとってイソプレノイドが予想以上に重要な役割をもつことは、フェロモンや変態ホルモンなどからも推定される。それにかかわらずイソプレノイド生合成能が低い昆虫にとっては食草中のイソプレノイドはビタミンとしての栄養的意義をもつことが十分に予測される。この意味で、昆虫の食草選択性の研究は新しいイソプレノイド型ビタミンの発見につながる可能性も考えられる。

## 文 献

- Law, J.H., Regnier, F.E., Ann. Rev. Biochem., **40**, 533, (1971)
- Karlson, P., Lüscher, M., Nature **183**, 55, (1959)  
Moser, J. C., in "Control of Insect Behavior by natural Products" (Wood, D.L., Silverstein, R.M., Nakajima, M. eds) (1970) 161, Academic Press.
- Wilson, E.O., Sci. Amer., **208**, 106 (1963)
- Butler, C.G., Callow, R.K., Johnston, N.C., Nature **184**, 1871, (1959)
- Barbier, M., Pain, J., C.R. Acad. Sci., **250**, 3740, (1960)
- Barbier, M., Lederer, E., C.R. Acad. Sci. **250**, 4467 (1960)
- Gray, N.E., Science **136**, 773 (1962)
- Berger, R.S., Ann. Entomol. Soc. Amer., **59**, 767 (1966)
- Wilson, E.O., Scie. Amer. **208**, 105 (1963)
- Moser, J.C., Brownlee, R.C., Silverstein, R. M., J. Insect Physiol. **14**, 529 (1968)
- Law, J.H., Regnier, F.E., (1971) 前出
- Law, J.H., Regnier, F.E., (1971) 前出
- Butenandt, A., Angew. Chem., **54**, 89 (1941)  
Butenandt, A., Beckmann, R., Hecker, E., Stamm, D., Zeit. Naturforsch. **14 b**, 283 (1959)  
Butenandt, A., Beckmann, R., Hecker, E., Zeit, physiol. Chem., **324**, 71 (1961)
- Jacobson, M., Beroza, M., Jones, W. A., Science **132**, 1011 (1960)  
J.A.C.S., **83**, 4819 (1961)
- Law, J.H., Regnier, F.E., (1971) 前出
- Silverstein, R.M., in "Control of Insect Behavior by natural Products" (Wood, D.L., Silverstein, R.M., Nakajima, M. eds) (1970) 285, Academic Press
- Silverstein, R.M., Rojin, R.O., Wood, D.L., Browne, L.E., Tetrahedron **22**, 1927 (1966)  
Wood, D.L., Stark, R.W., Silverstein, R.M., Rodin, J.O., Nature **215**, 206 (1967)  
Wood, D.L., Browne, L.E., Bedard, W.D., Tilden, P.E., Silverstein, R.M., Rodin, J.O., Science **159**, 1378 (1968)
- Roch, R., Shearer, D.A., Nature **202**, 320(1964)
- Law, J.H., Regnier, F.E., (1971) 前出
- Shearer, D.A., Roch, R., J. Insect Physiol., **12**, 1513 (1966)
- Jacobson, M., Beroza, M., Scie. Amer., **211**, 24 (1964)
- Jacobson, M., Beroza, M., Scie. Amer., **211**, 26 (1964)
- Amoore, J.E., Nature **214**, 1095 (1967)  
Amoore, J.E., Palmieri, G., Wanke, E., Nature **216**, 1084 (1967)
- Law, R.H., Regnier, F.E., Ann. Rev. Biochem.,

- 40, 533 (1971)
- 21) 福田宗一 『現代の生物学』 7, 123(1967)岩波書店
- 22) 同上, 7, 129 (1967)
- 23) Yamazaki, M., Kobayashi, M., *J. Insect Physiol.* **15**, 1981 (1969)
- 24) Butenandt, A., Karlson, P., *Zeit. Naturforsch.* **9b**, 389 (1954)
- 25) Karlson, P., Hoffmeister, H., *Zeit. physiol. Chem.* **331**, 298 (1963)  
Karlson, P., Hoffmeister, H., Hummel, H., Hocks, P., Spitteller, G., *Ber.* **98**, 2394 (1963)  
Karlson, P., Hoffmeister, H., Hoppe, W., Huber, R., *Ann. Chem.* **662**, 1 (1963)
- 26) Huber, R., Hoppe, W., *Ber.* **98**, 2403 (1965)
- 27) Karlson, P., in "Vitamins & Hormones" **14**, 228 (1956) Academic Press.  
Hoffmeister, H., Grützmacher, H.F., *Tetrahedron* **4017** (1966)
- 28) Galbraith, M.H., Horn, D.H.S., Hocks, P., Schulz, G., Hoffmeister, H., *Naturwiss.* **54**, 1 (1967)  
Hampshire, F., Horn, D. H. S., *Chem. Commun.* **371** (1966)  
Faux, A., Horn, D.H.S., Middleton, E. J., Fales, H.A., Lowe, M.E., *Chem. Commun.* **175** (1969)
- 30) Williams, C.M., *Nature* **178**, 212 (1956)
- 31) Williams, C.M., Law, J.H., *J. Insect Physiol.* **11**, 569 (1965)  
Williams, C.M., *Scie. Amer.* **198**, 67 (1958)
- 32) Meyer, A.S., Schneidermann, H.A., Gilbert, L.I., *Nature* **206**, 272 (1965)  
Röller, H., Bjerke, J.S., Mc Shau, W.H., *J. Insect Physiol.* **11**, 1185 (1965)  
Dahm, K.H., Trost, B.M., Röller, H., *J.A.C.S.*, **89**, 5292 (1967)  
Röller, H., Bjercke, J.S., Holthaus, L.M., Norgard, D.W., Mc Shau, W.H., *J. Insect Physiol.* **45**, 48 (1969)  
Meyer, A.S., Schneidermann, H.A., Hanzmann, E., *Feder, Proc.* **27**, 393 (1968)
- 34) Bowers, W.S., Thompson, M. J., Uebel, E.C., *Life Science* **4**, 2323 (1965)
- 35) Wigglesworth, V.B., *J. Insect Physiol.* **15**, 73 (1969)
- 36) Happ, G.M., Meinwald, J., *J.A.C.S.*, **87**, 2507 (1965)
- Meinwald, J., Happ, G.M., Labows, J., Eisner, T., *Science* **151**, 79 (1966)
- 37) Clayton, R.B., *J. Lipid Res.* **5**, 3 (1964)  
Ritter, F.J., Wientjens, W.H.J.M., *TNO-News* **22**, 381 (1967)
- 38) Ritter, F.J., Wientjens, W.H.J.M., *TNO-News* **22**, 381 (1967)  
Svodoba, J.H., Hutchins, R.F.N., Thompson, M.J., Robbins, W.E., *Steroids* **14**, 469 (1969)
- 39) Galbraith, M.N., Horn, D.H.S., Middleton, E.J., Thomson, J.A., *Chem. Commun.* **179** (1970)
- 40) Kok, L.T., Norris, D.M., Chu, H.M., *Nature* **225**, 661 (1970)
- 41) Nakanishi, K., Koreeda, M., Sasaki, S., Chang, M.L., Hsu, H.Y., *Chem. Commun.* **915** (1966)  
Nakanishi, K., Koreeda, M., Chang, M.L., Hsu, N.Y., *Tetrahedron* **1105** (1968)  
中西香爾 『化学の領域』 **21**, 834 (1967)  
Moriyama, H., Nakanishi, K., *Tetrahedron* **1111** (1968)
- 42) 中西香爾, 是枝正人, 『化学の領域』 **22**, 597 (1968)
- 43) Herout, V., in "Progress in Phytochemistry" (Reinhold, L., Liwschnitz, Y. eds) **2** (1970) John Wiley & Sons.
- 44) 竹本常松, 『化学の領域』 **22**, 603 (1968)  
Takemoto, T., Hikino, Y., Arihara, S., Hikino, H., Ozawa, S., Nishimoto, N., *Tetrahedron* **2475**(1968)  
竹本常松, 小川俊太郎, 西本喜重, 在原重信, 武衛和雄, *薬学雑誌*, **87**, 1414 (1967)
- 45) 小川俊太郎, 西本喜重, 平山瞳, 谷口忍, *薬学雑誌* **87**, 748 (1967)
- 46) Rees, H.H., in "Aspects of Terpenoid Chemistry and Biochemistry" (Goodwin, T.W. eds) (1971) **181**, Academic Press.
- 47) 平野千里 『昆虫と寄生植物』 (1971) 170共立出版
- 48) 守山 弘, *植物防疫* **24**, 145 (1970)
- 49) Bode, C., Döpp, H., Karlson, P., *Zeit. physiol. Chem.* **342**, 2 (1968)  
Ohtaki, T., Milkman, R.D., Williams, C.M., *Biol. Bull.* **135**, 322 (1968)  
Emmerich, H., *J. Insect Physiol.* **16**, 725 (1970)
- 50) 田中正三, 福島麻理子, 未発表
- 51) Karlson, P., in "Natural Substances formed biologically from Mevalonic Acid" (Goodwin,



- T.W. eds) (1970) 45, Academic Press,  
King, D.S., Siddall, J.B., Nature, **221**, 955 (1969)
- 52) Galbraith, M.N., Horn, D.H.S., Middleton, E.J.,  
Thomson, J.A., Siddall, J.B., Hafferl, W., Chem,  
Commun. 1134 (1970)
- 53) Carlisle, D.B., Osborne, D.J., Ellis, P.E., Moor-  
honse, J.E., Nature **200**, 1230 (1963)
- 54) 上北圭子, 有賀洋子, 石田和子, 二村京子, 京都  
女子大学食物学会誌, **26**, 1 (1971)
- 55) Hamamura, Y., in "Control of Insect Behavior  
by natural Products" (Wood, D.L., Silverstein,  
R.M., Nakajima, M. eds) (1970), 55 Academic  
Press.
- 56) 山田弘生, 有賀洋子, 石田和子, 二村京子, 加藤  
勝, 田中正三, 1970年度日本蚕糸学会関西支部大会  
発表
- 57) 田中正三, 佐塚素子, 未発表