

## 報 文

日本ハッカ油およびスペアーマント油(スコッチ  
タイプ)中に含有するゴキブリ忌避物質

稲 塚 新 一

味の素株式会社川崎工場技術部

(昭和56年11月5日受理)

Cockroach Repellents Contained in Oils of Japanese Mint  
and Scotch Spearmint

Shin-ichi INAZUKA

*Kawasaki Factory, Ajinomoto Co., Inc.,  
Suzuki-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 220, Japan*

Five compounds with the olfactive repellency for German cockroach (*Blattella germanica* L.) and smoky brown cockroach (*Periplaneta fuliginosa* S.) were isolated from oils of Japanese mint (*Mentha arvensis* subsp. L. *haplocalyx* Briquet var. *piperascens* Holmes) and Scotch spearmint (*Mentha spicata* Hunds var. *tenuis* (Michx) Briq.). The compounds were identified as (-)-limonene, (-)-menthone, (-)-menthol, (-)-carvone and (+)-pulegone by retention time of GC, specific rotatory power, and IR, NMR and mass spectra. The activity of the (+)-enantiomers and racemic compounds was very low. Some correlations between repellency and functional groups of C<sub>1</sub>-methyl group, C<sub>4</sub>-isopropyl group, C<sub>4</sub>-isopropenyl group and C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> or C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> double bond were suggested.

## 緒 言

著者は、前報<sup>1)</sup>において、多くの天然精油のチャバネゴキブリ (*Blattella germanica* L.) に対する嗅覚的忌避性を調べたところ、日本ハッカ (*Mentha arvensis* subsp. L. *haplocalyx* Briquet var. *piperascens* Holmes) とスペアーマント(スコッチタイプ) (*Mentha spicata* Hunds var. *tenuis* (Michx) Briq.) の精油など数種の天然精油に強い活性のあることを述べた。

現在に至るまで、天然精油の昆虫に対する忌避性についての研究は少なく、蚊など数種の昆虫に限られていた。たとえば、citronella oil, cedar oil, lavender oil, huon pine wood oil などの yellow-fever mosquito (*Aedes calopus*) に対する忌避性<sup>2-5)</sup>、あるいは、huon pine wood oil 中の成分である  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, limonene,  $\Delta^3$ -carene, camphene, bornyl acetate などの化

合物が高濃度で、ヒラタカメムシの一種の *Aradus cinnanomeus*, マツハバチの一種の *Diprion pini*, ダニ類の一種の *Tetranychus telavius* などに対し忌避性<sup>6)</sup>を有することなどである。

そこで、著者は、日本ハッカおよびスペアーマント(スコッチタイプ)の精油中の忌避性成分の分離・同定を試みた。

## 材料および方法

## 1. 用いた天然精油

日本ハッカ (Japanese mint, *Mentha arvensis* L. var. *piperascens* Malinvaud) の全草からの精油と、スペアーマント(スコッチタイプ) (Scotch spearmint, *Mentha spicata* Hunds var. *tenuis* (Michx) Briq.) の全草からの精油の2種である。

## 2. 分取方法

ガスクロマトグラフに島津製作所製 GC-4AP型(TCD)を用い、下記の2条件にて、分取を行なった。

条件 A カラム: 径 12 mm, 長さ 2 m, ステンレス製, 充填剤: PEG-20 M, 25 % Chromosorb WAW (80~100 mesh), キャリアーガス: ヘリウム, 圧力 1.8 kg/cm<sup>2</sup>, 流速 120 ml/min, 温度: カラム 70~200°C, 昇温速度 2°C/min, Inj. 230°C, Det. 250°C, 注入サンプル量: 100  $\mu$ l.

条件 B カラム: 径 12 mm, 長さ 2 m, ステンレス製, 充填剤: Reoplex 400, 15 % Chromosorb WAW (80~100 mesh), キャリアーガス: ヘリウム, 圧力 1.6 kg/cm<sup>2</sup>, 流速 100 ml/min, 温度: カラム 150~200°C, 昇温速度 1°C/min, Inj. 230°C, Det. 250°C, 注入サンプル量: 50  $\mu$ l.

## 3. 分析法

分取した分画については、以下の機器および測定条件にて、分析を行なった。

### 1) ガスクロマトグラフィー分析

島津製作所製 GC-6AM 型 (FID) の機種で、2種のカラムを用いた。バックドカラムの場合は、カラム: 径 4 mm, 長さ 3 m, ガラス製, 充填剤: PEG-20 M, 25 % Chromosorb WAW (80~100 mesh), キャリアーガス: ヘリウム, 圧力 1.2 kg/cm<sup>2</sup>, 流速 30 ml/min, FID-Det.: 空気 1.2 kg/cm<sup>2</sup>, 水素 0.5 kg/cm<sup>2</sup>, 温度: カラム 70~200°C, 昇温速度 2°C/min, Inj. と Det. 270°C, 感度および Range:  $16 \times 10^2$ , 注入サンプル量: 1  $\mu$ l.

キャピラリーカラムの場合は カラム: G・SCOT PEG-20 M, 径 0.28 mm, 長さ 50 m, キャリアーガス: ヘリウム, 流圧 1.8 kg/cm<sup>2</sup>, スカベンジャーガス: 流量 60 ml/min, スプリット比 105:1, 温度: カラム 120°C, Inj. と Det. 230°C, 感度および Range:  $16 \times 10^2$ , 注入サンプル量: 1  $\mu$ l.

### 2) 赤外線吸収スペクトル分析

日本光学(株)製 IRA-1 型の機種を用いて測定した。

### 3) NMR スペクトル分析

Varian 社製 EM 390 型の機種を用いて測定した。

### 4) GC-MS スペクトル分析

ガスクロマトグラフには、日立製作所製 063 型の機種を用い、次の条件で測定した。カラム: 径 4 mm, 長さ 3 m, ガラス製, 充填剤: PEG-20 M 25 % Chromosorb WAW (80~100 mesh), キャリアーガス: ヘリウム, 圧力 4.2 kg/cm<sup>2</sup>, 流速 30 ml/min, 温度: カラム 70~200°C, 昇温速度 2°C/min, Inj. および Det. 250°C, 注入サンプル量: 1  $\mu$ l.

マススペクトロメトリーには、日立製作所製 RMU-6 M 型の機種を用いて、電子エネルギー 30 eV, 加速電圧 3 kV の条件で測定した。

### 5) 比旋光度の測定

日本光学(株)製 DIP-140 型の digital polarimeter を用いて測定した。

### 6) 屈折度の測定

アタゴ光学(株)製 Abbe refractometer を用いて測定した。

## 4. 忌避効力評価法

分取した試料および標品の忌避効力評価には、前報<sup>1)</sup>に記載した“ピーカー法”を用いた。

供試虫: (財)日本環境衛生センター生物部で累代飼育されていたチャバネゴキブリ (*Blattella germanica* L.) およびクロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa* Serville) を得て、当研究室で飼育したものを使用した。

試料の調製: 分取した試料および標品の一定濃度含有する 2,4,6-triisopropyl-1,3,5-tricosane (昇華担剤) の加熱溶解液をプラスチック容器(表面積 4.52 cm<sup>2</sup>, 径 2.4 cm, 高さ 1.3 cm)に約 2 g を入れ、放冷、製剤化したものを用いた。

試験方法および効力評価: チャバネゴキブリを用いた場合は、前報と同様であるが、クロゴキブリを用いた場合は、ステンレス製試験用バット (1 m  $\times$  1 m, 高さ 25 cm) の内面壁にグリースを塗布し、さらに、プラスチッ

Table 1 Evaluation of repellency by beaker method.

No. of roaches in beaker		Evaluation of repellency	Indication
German cockroach	Smoky brown cockroach		
Over 60 roaches	Over 20 roaches	None	—
59-30	19-10	Slight	±
29-5	9-5	Moderate	+
4-1	4-1	Strong	++
0	0	Remarkable	+++

ク板 (105 cm×105 cm, 厚さ 4 mm, 40 個の空気孔 (径 4 mm)) で蓋をして同様な操作方法で実施した。

放飼密度は, 前者が 1,000 頭/m<sup>2</sup>, 後者は 500 頭/m<sup>2</sup> であった。また, 効果の判定は Table 1 に示すごとくピーカー中のゴキブリの頭数により行なった。

### 結果および考察

#### 1. 日本ハッカ油中のゴキブリ忌避性成分の単離・同定

本研究に用いた日本ハッカ油のガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。数十種以上の含有成分と忌避性の関係を明らかにするため, ガスクロマトグラフ (TCD・条件 A) により, Fig. 1 に示した 8 分画 (FA-1 から FA-8 まで) を分取した。それらの分画のゴキブリに対する忌避性を調べ, 精油中の含有率, 昇華製剤中の添加率とともに Table 2 に示した。それらの結果より分画 FA-3 および FA-5 に速効性の忌避効果, 分画 FA-6 に遅効性の忌避効果を認めた。よって, これらの 3 分画をガスクロマトグラフィー (FID・パックドカラム) により分析した結果, Fig. 1 に示すごとく, 数種の成分の混合系であ

ることから, さらに, 分画 FA-3 に対しては, ガスクロマトグラフ (TCD・条件 A) で, FA-3-1 と FA-3-2 の 2 分画, 分画 FA-5 および FA-6 に対しては, ガスクロマトグラフィー (TCD・条件 B) で FA-5-1 から FA-5-3 まで 3 分画, および FA-6-1 から FA-6-4 まで 4 分画, あわせて 9 分画に再分取した。これらの再分画の忌避性とその含有率を Table 2 に示した。これらの結果から FA-3-1, FA-5-1, FA-6-3 および FA-6-4 の 4 再分画に強い忌避効果を認めた。前 2 再分画は速効的な忌避性を, 後 2 再分画は遅効的な忌避性を示した。なお, 前 3 再分画は, ガスクロマトグラフィー (FID・キャピラリーカラム) により, ほぼ単一ピークであることを確認した。前 3 再分画の純度, 融点, 屈折率, 比旋光度, IR, NMR のスペクトルの特徴を Table 4 に示した。また, 再分画の各ピーク (P1 から P4 まで) のマススペクトルを Fig. 3, 4, 5 および 6 に示した。以上のデータに基づいて, 考えられる標品の対照データ<sup>10,11)</sup> (IR, NMR, マススペクトル, ガスクロマトグラフィーでの流出時間および比旋光度) と一致したため, FA-3-1 およびピーク 1 を (-)-limonene, FA-5-1 およびピーク

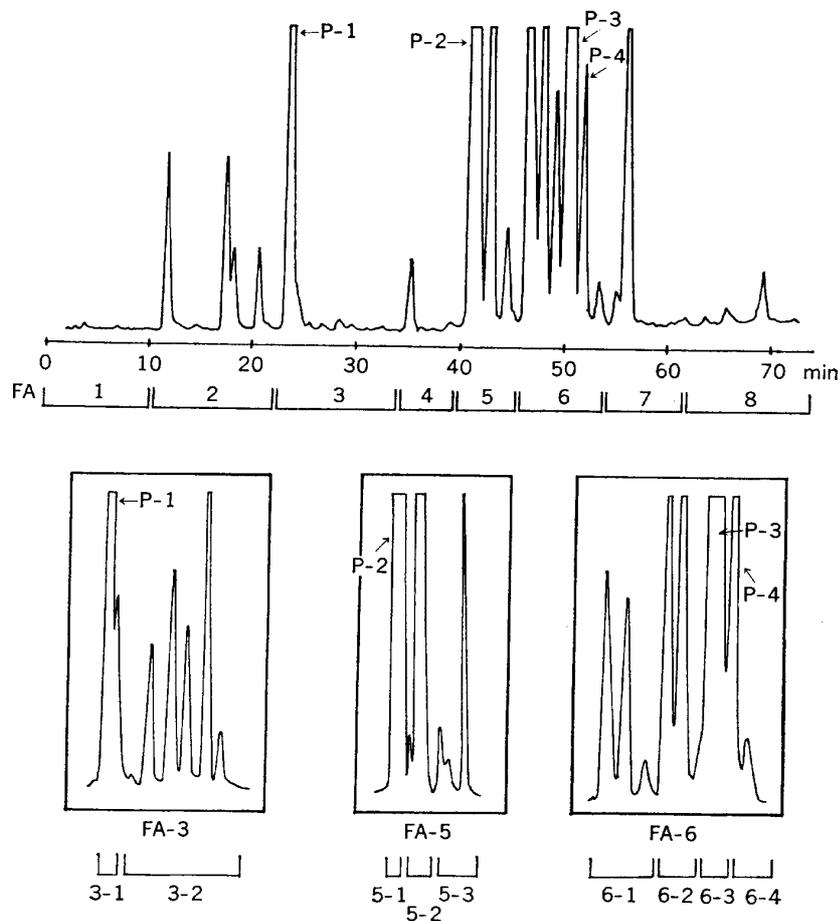


Fig. 1 Gas chromatograms of oil of Japanese mint *Mentha arvensis* and its fractions.

Table 2 Repellency of fractions from Japanese mint oil for German cockroach and smoky brown cockroach by beaker method.

Sample	Content in essential (%)	Conc. in sublimate (%)	Repellency for					
			German cockroach after			Smoky brown cockroach after		
			3	24	170 (hr)	3	24	170 (hr)
Japanese mint oil	100.0	1.0	+	+	++	±	++	+
FA-1	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-
2	5.2	0.1	-	-	-	-	-	-
3	8.0	0.1	+	++	±	-	-	-
4	0.8	0.1	±	±	-	-	-	-
5	34.8	0.4	++	++	±	+	+	±
6	42.3	0.4	-	+	++	-	±	±
7	7.0	0.1	-	±	-	-	-	-
8	1.6	0.1	-	±	-	-	-	-
FA-3-1	7.5	0.1	+	++	±	+	+++	±
2	0.5	0.1	-	-	-	-	-	-
FA-5-1	23.0	0.2	++	++	±	++	+	±
2	10.1	0.1	±	±	-	-	-	-
3	2.4	0.1	-	-	-	-	-	-
FA-6-1		0.1	±	+	±	±	±	±
2		0.1	±	±	-	±	±	-
3	25.0	0.2	-	±	++	-	±	-
4	3.3	0.1	-	±	+-++	-	±	+
FA-(3-1) : (5-1) : (6-1) 1 : 4 : 5		1.0	+	+	++	±	++	+
(-)-Limonene : (-)- Menthone : (-)-Menthol : (+)-Pulegone 1 : 4 : 5 : 0.3		1.0	+	+	++	±	++	+

Sublimate carrier: 2,4,6-triisopropyl-1,3,5-tricosane.

2を(-)-menthone, FA-6-3およびピーク3を(-)-menthol であると同定した。また、ピーク4については、マススペクトルのデータおよびFA-6-3の比旋光度が(-)-mentholの標品よりやや小さいこと、および清水<sup>7)</sup>、長沢ら<sup>8)</sup>、Smithら<sup>9)</sup>の報告よりピーク4は(+)-pulegoneであると同定した。

また、(-)-limonene, (-)-menthone, (-)-menthol および(+)-pulegoneの混合液(比1.0:5.0:0.3)の忌避性を調べたところ、日本ハッカ油の原液および再分画混合液(FA-3-1:FA-5-1:FA-6-3:FA-6-4=1.0:4.0:5.0:0.2)の忌避効果と同等以上の力価を再現することができた(Table 2)。

よって、日本ハッカ油のチャバネゴキブリおよびクロゴキブリに対する嗅覚的忌避性は(-)-limonene および(-)-menthone による速効的な忌避効果と(-)-menthol と(+)-pulegone の遅効的な忌避効果とにより優れた活性を示していると考えられる。

## 2. スペアーミント油(スコッチタイプ)中のゴキブリ忌避性成分の単離・同定

本研究に用いたスペアーミント油(スコッチタイプ)のガスクロマトグラムをFig.2に示した。日本ハッカ油と同様、数十種以上の含有成分と忌避性の関係を明らかにするため、ガスクロマトグラフィー(TCD・条件A)を用いてFig.2に示した8分画(FB-1からFB-8まで)を分取した。それらの分画のゴキブリに対する忌避性を調べ、精油中の含有率、昇華剤中の添加率とともにTable 3に示した。それらの結果より、分画FB-2およびFB-6に強い忌避効果を認めた。よってこれらの2分画をガスクロマトグラフィー(FID・バックドカラム)により分析した結果、Fig.2に示すごとく数種の成分の混合物であることから、さらに分画FB-2をガスクロマトグラフ(TCD・条件A)でFB-2-1およびFB-2-2の2分画、分画FB-6をガスクロマトグラフ(TCD・条件B)でFB-6-1, FB-6-2およびFB-6-3の3分画、あわせて、5分画に再分取した。これらの5再分画の忌

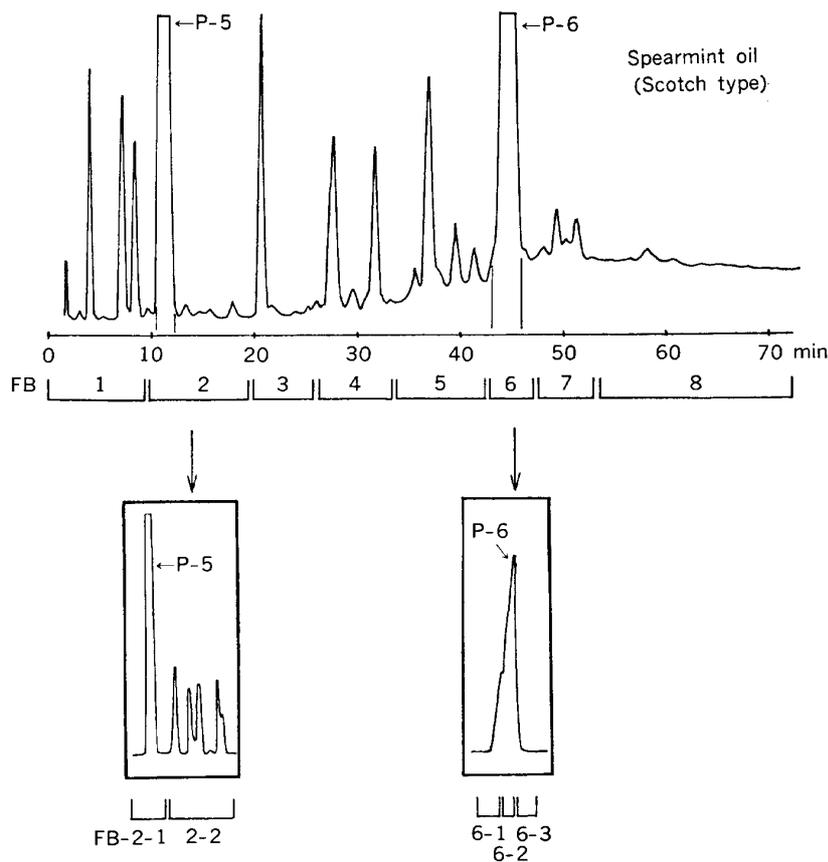
Fig. 2 Gas chromatograms of oil of spearmint (Scotch type) *Mentha spicata* and its fractions.

Table 3 Repellency of fractions from spearmint oil (Scotch type) for German cockroach and smoky brown cockroach by beaker method.

Sample	Content in essential (%)	Conc. in sublimate (%)	Repellency for					
			German cockroach after			Smoky brown cockroach after		
			3	24	170 (hr)	3	24	170 (hr)
Spearmint oil	100.0	1.0	±	+	##	±	++	##
FB-1	4.4	0.1	—	—	—	—	—	—
2	21.4	0.2	±	+	±	±	+	±
3	3.1	0.1	—	—	—	—	—	—
4	4.0	0.1	—	—	—	—	—	—
5	4.4	0.1	—	—	—	—	—	—
6	60.9	0.6	±	±	##	±	+	##
7	1.1	0.1	—	—	—	—	—	—
8	0.4	0.1	—	—	—	—	—	—
FB-2-1	20.9	0.2	##	##	±	##	##	±
2	0.5	0.1	±	—	—	—	—	—
FB-6-1	5.2	0.1	±	+	##	±	+	##
2	10.5	0.1	±	+	##	±	+	##
3	5.2	0.1	±	+	##	±	+	##
FB-(2-1) : (6-3)		1.0	±	##	##	±	##	##
1 : 3			±	##	##	±	##	##
(-)-Limonene : (-)-Carvone		1.0	+	##	##	##	##	##
1 : 3			+	##	##	##	##	##

Surface area of sublimate: 4.52 cm<sup>2</sup>.

Table 4 Properties of the fractions from Japanese mint oil and spearmint oil (Scotch type).

Properties	FA-3-1	FA-5-1	FA-6-3	FB-2-1	FB-6-3
Purity (%)	99.6	99.2	97.4	99.8	99.5
m.p. (°C)			40-42		
$n_D$	1.4745	1.4513		1.4740	1.4980
$[\alpha]_D$	-122.1°	-28.1°	-48.0°	-122.2°	-56.9°
IR (cm <sup>-1</sup> )	1,645	2,960	3,250	1,645	1,670
	1,440	1,705	1,445	1,440	1,450
	1,380	1,455	1,220	1,380	1,435
	1,160	1,365	1,040	1,160	1,370
	910	1,210	1,020	910	1,245
	885	1,115		885	1,110
	790	1,040		790	895
NMR (ppm)	1.67 (M, 3H)	0.85 (D, 3H)	0.82 (D, 3H)	1.67 (M, 3H)	1.75 (D, 3H)
	1.73 (M, 3H)	0.91 (D, 3H)	0.90 (D, 3H)	1.73 (M, 3H)	1.75 (D, 3H)
	2.03 (M, 6H)	1.00 (D, 3H)	0.93 (D, 3H)	2.03 (M, 6H)	2.15-2.85 (M, 5H)
	4.70 (M, 2H)	2.01 (M, 4H)	1.2-2.5 (M, 8H)	4.70 (M, 2H)	4.78 (M, 2H)
	5.41 (M, 1H)	2.32 (M, 1H)	3.42 (M, 1H)	5.41 (M, 1H)	6.75 (M, 1H)

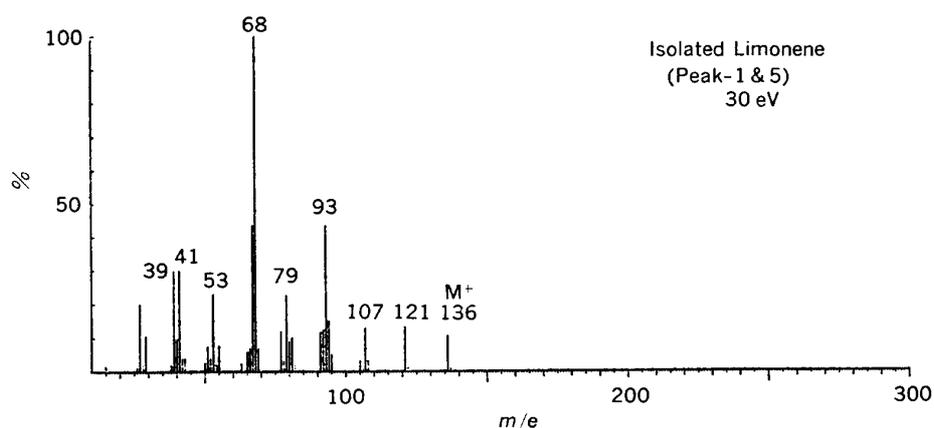


Fig. 3 Mass spectrum of peak-1 &amp; 5 from Japanese mint oil and spearmint oil.

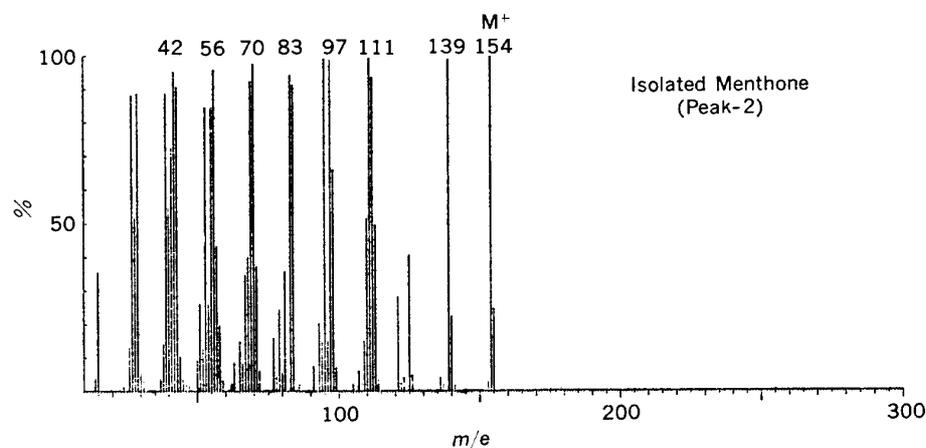


Fig. 4 Mass spectrum of peak-2 from Japanese mint oil.

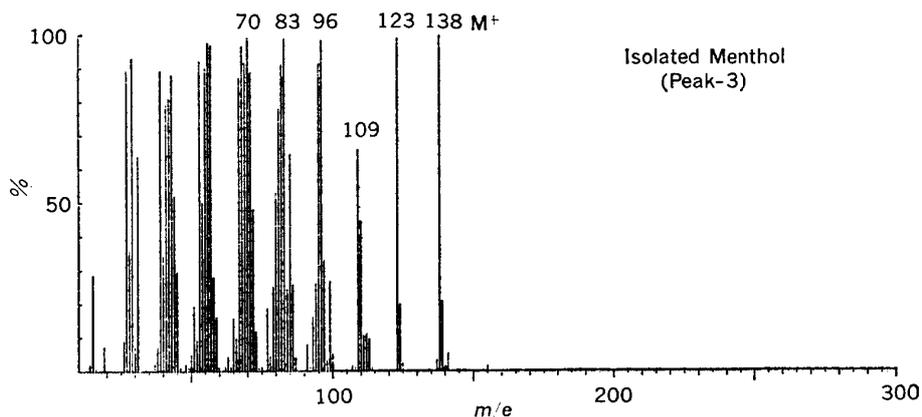


Fig. 5 Mass spectrum of peak-3 from Japanese mint oil.

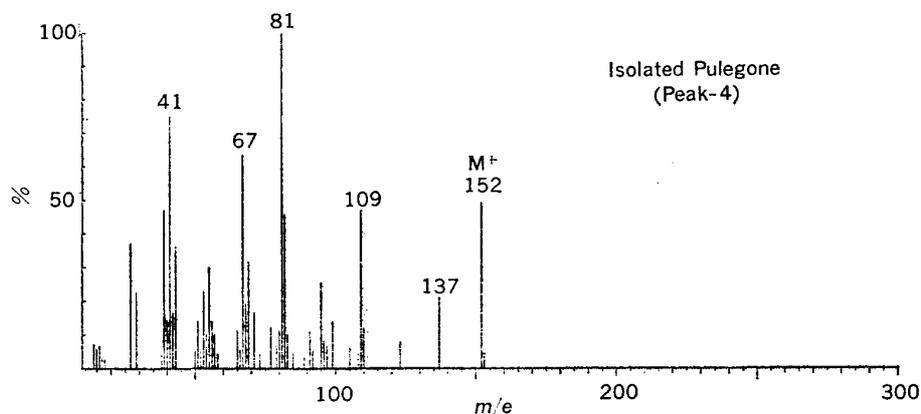


Fig. 6 Mass spectrum of peak-4 from Japanese mint oil.

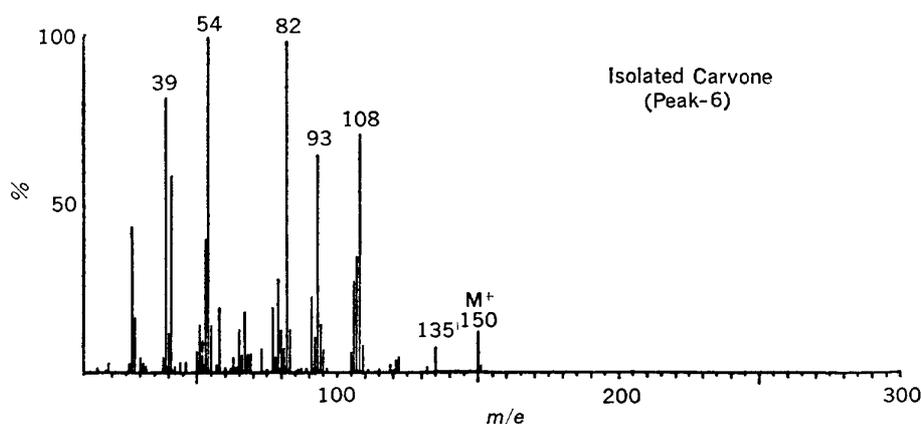


Fig. 7 Mass spectrum of peak-6 from spearmint oil (Scotch type).

避性を Table 3 に示した。FB-2-1 に速効的な忌避効果を、FB-6 の 3 再分画とも同程度の遅効的な忌避効果を認めた。再分画 FB-2-1 および FB-6 の 3 再分画のガスクロマトグラフ (FID・キャピラリーカラム) による分析により各再分画ともほぼ単一の成分であることを確認した。各再分画の純度、屈折率、比旋光度、IR、NMR のスペクトルの特徴を Table 4 に示した。FB-2-1 は前述の FA-3-1 とほぼ同一のデータを与えた。また、

FB-6 の 3 再分画ともほぼ同一の分析データであった。FB-6-3 のピーク 6 のマススペクトルを Fig. 7 に示した。

以上のデータに基づいて、考えられる標品の対照データとの比較により、FB-2-1 およびピーク 5 はピーク 1 と同じ(-)-limonene、FB-6-3 およびピーク 6 は(-)-carvone であると同定した。

また、Table 3 に示すごとく、(-)-limonene および

(-)-carvone の混合液 (比 1:3) の忌避効果はスペアミント油の原液および再分画混合液 (FB-2-1:FB-6-3=1:3) とほぼ同等の力価を示した。

よって、スペアミント油 (スコッチタイプ) の嗅覚的忌避性は (-)-limonene および (-)-carvone によると考えられる。日本ハッカ油に比較してやや速効性に欠ける点は (-)-menthone の速効的な忌避効果を有する成分が含まれていないためであろう。

### 3. Limonene, menthone, menthol および carvone の光学異性体のゴキブリ忌避性

Table 5 に示すごとく, limonene, menthone, menthol および carvone は前述の精油から分離・同定した (-)-enantiomer のみに強い活性が認められ, (+)-enantiomer およびラセミ体には弱い活性しか認められなかった。チャパネゴキブリおよびクロゴキブリとも同様な傾向であった。

このように昆虫嗅覚性物質の光学活性体の一方のみに強い活性が認められた例には, キクイムシの一種の *Dendroctonus brevicomis* Le Conte の集合フェロモン<sup>12)</sup> の (+)-R, R-exo-brevicomine, ハキリアリの一種の *Atta texana* の警報フェロモン<sup>13)</sup> の (+)-S-4-methyl-3-heptanone が (-)-enantiomer より約 100 倍強い活性を有している報告がある。しかし, ゴキブリに対する忌避物質において, 光学活性体の一方のみに強い活性を認

めた例は, 本報が初めてであり, ゴキブリの触角の化学受容器で光学異性体を識別していることは着目すべきことであろう。

従来, 忌避物質の化学構造と忌避性の関係については蚊に対する研究がおもなものであり, Bunker ら<sup>14)</sup>, Roadhouse<sup>15)</sup> の分子中の酸素原子の存在, Travis ら<sup>16)</sup>, McCabe<sup>17)</sup> の官能基の種類による忌避配向性, Christophers<sup>18)</sup>, Roadhouse<sup>15)</sup>, Johnson ら<sup>19)</sup> の沸点と忌避性の関係, Wright<sup>20)</sup> の分子振動と忌避性の関係を説明する報告がある。しかし, ゴキブリに対しての知見はきわめて少ない。

前述の光学異性による忌避性の違いを上述の知見から説明するのはむずかしい。すなわち, 二つの enantiomer およびラセミ体は, とともに蒸気圧, 分子の大きさ, 分子の振動, 官能基の種類において同じ特徴を有しているためである。化合物の忌避性が, 化学構造とゴキブリの化学受容器の表面構造との相互作用により生じていると仮定した場合, 光学異性体の比旋光度を嗅覚器官で区別できるとは考えにくく, むしろ, 光学活性に関与する官能基の立体配座の差にその説明を求めるべきであろう。

そこで, 各化合物の立体配座を考えると Fig. 8 に示すごとく, (-)-menthol は 1R, 3R, 4S-(-)-1-methyl-3-hydroxy-4-isopropylcyclohexane, (-)-menthone

Table 5 Repellency of authentic compounds for German cockroach and smoky brown cockroach by beaker method.

Compound	Content in essential oil (%)	Repellency for					
		German cockroaches after			Smoky brown cockroaches after		
		3	24	170 (hr)	3	24	170 (hr)
(-)-Limonene	7.5	+	±	±	+	+	±
(±)-Limonene	0	±	±	-	-	-	-
(+)-Limonene	0	-	-	-	-	-	-
(-)-Menthone	23.4	≡	≡	±	≡	≡	±
(±)-Menthone	0	±	±	-	-	-	-
(+)-Menthone	0	-	-	-	-	-	-
(-)-Menthol	25.1	-	±	≡	-	±	-
(±)-Menthol	0	-	±	-	-	-	-
(+)-Menthol	0	-	-	-	-	-	-
(-)-Carvone	60.8	±	+	≡	±	≡	≡
(±)-Carvone	0	-	-	±	-	-	±
(+)-Carvone	0	-	-	-	-	-	-
(+)-Pulegone	2.7	+	≡	≡	+	≡	≡
2-Hydroxyethyl-octylsulfide (MGK R-874)		±	-	-	±	-	-

Tested sample: 0.2 v/w% sublimate, surface area 4.52 cm<sup>2</sup>.

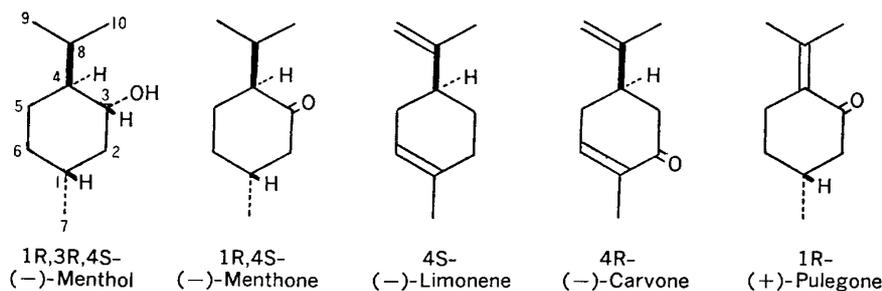


Fig. 8 The conformation of 5 isolated roach repellents from Japanese mint oil and spearmint oil (Scotch type).

は 1R, 4S-( $-$ )-1-methyl-4-isopropyl-3-cyclohexane, ( $-$ )-limonene は 4S-( $-$ )-1-methyl-4-isopropenyl-1-cyclohexene, ( $-$ )-carvone は 4R-( $-$ )-1-methyl-4-isopropenyl-6-cyclohexen-2-one, (+)-pulegone は 1R-(+)-1-methyl-4-isopropylidene-3-cyclohexanone であり, これらの enantiomer の光学活性炭素は, 1位, 3位あるいは4位の炭素である。

まず, 1位の炭素の立体配座は ( $-$ )-menthol, ( $-$ )-menthone および (+)-pulegone の3者とも R-form であり, 3位の水酸基およびカルボニル基を同方向 (Fig. 8 の右上方向) に位置づけると, 1位のメチル基は cyclohexane 環の面より下方へ向いた (Fig. 8 の点線) 同じ立体配置を示すようになる。

また, 4位の炭素の立体配座は ( $-$ )-menthol, ( $-$ )-menthone および ( $-$ )-limonene において, S-form であるが, ( $-$ )-carvone は R-form であるため, 4者に共通性がないかのように考えられるが, limonene と carvone の化学的類似構造として, 両イソプロペニル基,  $C_1 \cdot C_2$  の2重結合および  $C_1 \cdot C_6$  の2重結合があり, これらの2重結合が化学受容器に対して同一の配位をし, 相互作用をすることを考え, Fig. 8 に示すごとく, 2重結合を同位置にすると, これらの四つの化合物のイソプロピル基およびイソプロペニル基は cyclohexane 環の面より上方へ向いた (Fig. 8 の太線) 同じ立体配置を示すようになり, 4者に共通の立体構造が出てくる。なお  $C_1 \cdot C_2$  および  $C_1 \cdot C_6$  の2重結合が化学受容器に対し同一配位をするという考えは, 桑原<sup>21)</sup>が報告しているケナガコナダニ (*Tyrophagus putrescentiae* S.) の警報フェロモンの nerol (2,6-dimethyl-2,6-octadien-8-ol の  $C_6 \cdot C_7$  の2重結合の Z-form の活性構造の重要性と共通することが考えられる。

よって, menthol, menthone, limonene および carvone の光学活性体の一方, ( $-$ )-enantiomer のみに強い活性が認められた理由として, 以下の共通構造が考え

られる。3位の水酸基あるいはカルボニル基, あるいは  $C_1 \cdot C_2$  (あるいは  $C_1 \cdot C_6$ ) の2重結合を cyclohexane に対して同一方向に位置づけると, 共通構造として, 1位のメチル基は  $C_1$  の炭素から下方へ, 4位のイソプロピル基およびイソプロペニル基は  $C_4$  の炭素から上方へ立体配置する構造が考えられる。この共通構造が, 化学受容器と適当な相互作用をする配位になるのであろう。

今後, 関連化合物であるモノテルペノイドのゴキブリに対する忌避性を調べるなかで, 前述の考察を含め, 忌避性と化学構造の相関性について, さらに検討したい。

## 要 約

日本ハッカ油およびスペアミント(スコッチタイプ)中の忌避成分の分離・同定を行なった。ガスクロマトグラフで分取を重ね, 効力試験を行ない, ほぼ単一成分である活性分画を得た。GC-MS, IR, NMR, 比旋光度, 屈折率の測定により, 日本ハッカ油の活性成分として ( $-$ )-limonene, ( $-$ )-menthone, ( $-$ )-menthol および (+)-pulegone を, また, スペアミント油(スコッチタイプ)の活性成分として ( $-$ )-limonene および ( $-$ )-carvone を同定した。

さらに, それらの光学異性体である (+)体およびラセミ体には, 弱い活性しか有していないことがわかった。

活性を示す化学構造として cyclohexane 環の4位のイソプロピル基およびイソプロペニル基, および,  $C_1 \cdot C_2$  (あるいは  $C_1 \cdot C_6$ ) の2重結合の立体配置が大きく関与していることが考えられた。

本研究のご指導をいただきました東京農業大学山本出教授および東京大学森謙治教授に厚く感謝の意を表します。

また, 有益なご助言とご援助をいただきました財団法人日本環境衛生センター緒方一喜博士に心からお礼申し上げます。

## 引用文献

- 1) 稲塚新一: 農薬誌, **7**, 51 (1982)
- 2) L. O. Howard: *U.S. Dep. Agric. Farmers' Bull.* No. 444 (1911)
- 3) P. Granett: *J. Econ. Entomol.* **33**, 563 (1940); **33**, 566 (1940)
- 4) A. R. Penfold & F. R. Morrison: *Soap, Perfum. Cosmet.* **25**, 933 (1952)
- 5) D. F. Rudnev, V. P. Smelyanets & A. N. Voitenko: *Visn. Sils'kogospod. Nauki* **13** (7), 71 (1970)
- 6) V. P. Smelyanet & G. I. Vasechko: *Zool. Zh.* **52** (7), 1089 (1973)
- 7) 清水純夫: 化学と生物 **12** (11), 659 (1974)
- 8) 長沢 徹・梅本和泰・恒尾知之・志賀 実: 農化 **49**(9), 491 (1975); **50**(6), 287 (1976); **50**(6), 291 (1976)
- 9) D. M. Smith, W. Skakum & L. Levi: *Agric. Food Chem.* **11** (3), 268 (1963)
- 10) 日本香料協会編: テルペンスペクトル集成, p. 34, 106, 128, 134 (1973)
- 11) 小竹無二雄編: 大有機化学 第7巻, 脂環式化合物II, 朝倉書店, p. 40, 65, 76, 82, 87 (1959)
- 12) K. Mori: *Tetrahedron* **30**, 4223 (1974); 化学の領域 増刊 **125**, 155 (1980)
- 13) R. G. Riley, R. M. Silverstein & J. C. Moser: *Science* **183**, 760 (1974)
- 14) C. Bunker & A. Hirschfelder: *Am. J. Trop. Med.* **5**, 539 (1925)
- 15) L. Roadhouse: *Can. J. Zool.* **31**, 535 (1953)
- 16) B. Travis, F. Morton, H. Johes & J. Robinson: *J. Econ. Entomol.* **42**, 813 (1951)
- 17) E. T. McCabe, W. F. Barthel, S. I. Getter & S. Hall: *J. Org. Chem.* **19**, 485 (1954)
- 18) S. Christopher: *J. Hyg.* **45**, 176 (1947)
- 19) H. L. Johnson, W. A. Skinner, H. I. Maibach & T. R. Peason: *J. Econ. Entomol.* **60**, 173 (1967)
- 20) R. H. Wright: *Nature* **178**, 638 (1956)
- 21) 桑原保正: 植物防疫 **32** (2), 62 (1978)