

테르펜계 유기인 화합물의 살충성

경석현* · 리영규 · 송 철¹

건국대학교 응용생물화학과, ¹한국화학연구소

(2002년 1월 8일 접수, 2002년 1월 23일 수리)

7종의 monoterpene을 이용하여 phosphate, thiophosphate 및 carbamate를 합성하고, 이들 중 유기인계 화합물의 우리나라 주요 해충인 벼멸구(*Nilaparvata lugens*), 복숭아혹진딧물(*Myzus persicae*), 배추좀나방(*Plutella xylostella*), 담배거세미나방(*Spodoptera litura*) 및 점박이응애(*Tetranychus urticae*)에 대한 살충효과를 조사하였다. 그 결과 500 mg/l 농도에서 carveol과 geraniol의 thiophosphate형은 벼멸구와 배추좀나방에 대하여 매우 좋은 살충효과를 보였는데 특히 carveol의 thiophosphate는 250 mg/l 농도에서도 벼멸구에 대한 살충력은 100%였다. 한편 menthol, thymol 및 borneol의 경우는 phosphate형이 thiophosphate형보다 벼멸구와 점박이응애에 대해 높은 효과가 있는 것으로 나타났다.

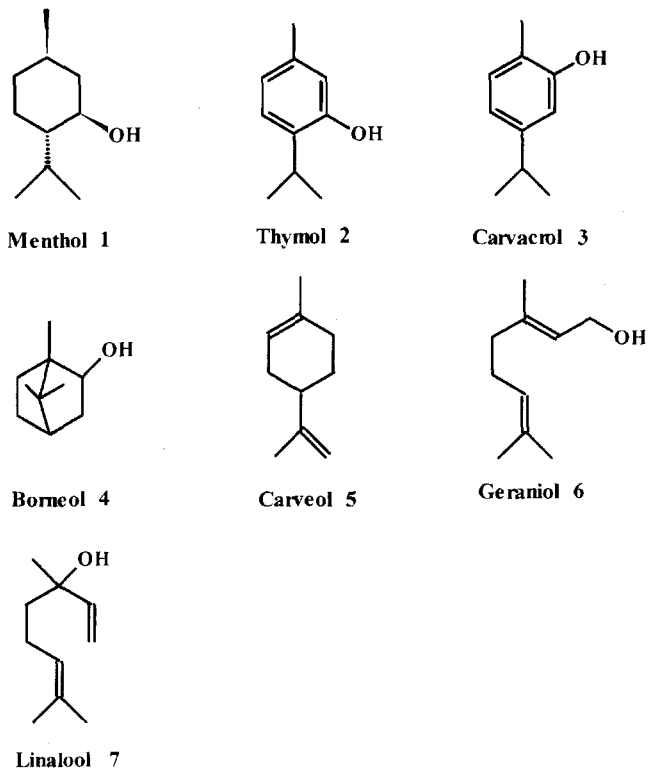
Key words: Monoterpenoids, 유기인계, 살충성

서 론

신농약의 구비조건은 높은 활성 못지않게 저독성과 환경친화형이어야 한다고 할 수 있다. 따라서 미생물이나 식물성분을 이용한 새로운 농약의 개발이나, 기존 농약에 대한 효율적인 제제 개발을 통하여 약효 및 안전성을 높이는 연구가 농약의 주요 연구분야라고 하겠다. 특히 근래에는 새로운 합성농약 개발과 관련하여 미생물이나 식물체의 대사산물과 같은 천연물을 선도물질로 이용하는 경향이 활발해지고 있다.^{1,2,3,4)} 그중 식물의 2차 대사산물 중 식물정유의 주요 성분인 테르펜(terpene)의 생리활성이 주목을 받고 있으며, 따라서 이들에 대한 화학구조, 독성, 항균성, 살충성 및 항바이러스성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁵⁾ 테르펜은 이소프렌을 기본골격으로 하여 이루어진 화합물이다. 그 중에서 특히 두 개의 이소프렌으로 이루어진 화합물인 모노테르펜계(monoterpenoids)의 살충성,^{6,7,8,9)} 기피성,¹⁰⁾ 살선충성¹¹⁾ 및 먹이기피성(antifeedant)⁷⁾ 물질로서의 생리활성에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 예를들면 isobornyl thiocyanacetate과 linalool은 살충제로, cinmethylin은 제초제로, menthol은 꿀벌에 기생하는 응애방제를 위한 혼연제로 또 모기의 기피제로 활성이 있는 것으로 나타났다. Coats 등은 monoterpene계 화합물들의 에테르형이나 또는 간단히 에스테르화시킴으로써 활성이 증가함을 보고하였다.^{12,13,14)} 예를 들면 menthol의 경우 집파리에 대한 LD₅₀값이 193 µg/insect인데 비해 menthyl pivalate의 경우는 그값이 85 µg/insect로 상당히 활성이 높아짐을 밝혔다.¹²⁾ 본 연구에서는 모노테르펜 화합물을 phosphate, phosphorothioate 및 carbamate로 전환시켰을 경우 이들의 벼멸구를 비롯하여 5종의 우리나라의 주요 해충에 대한 활성을 연구하여 그 결과를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

시약 및 기기. 실험에 사용된 테르펜 화합물들(Scheme 1)은 Aldrich사의 시약을 사용하였고, THF와 에테르는 CaCl₂에서 1차 증류한 것을 다시 칼럼과 benzophenone으로 2차 증류한 것을 사용하였다. 컬럼용 실리카겔은 Merck사의 Art 9386(70-240 mesh)를 사용하였고, ¹H-NMR은 Bruker DPX 400으로 측정하였다.

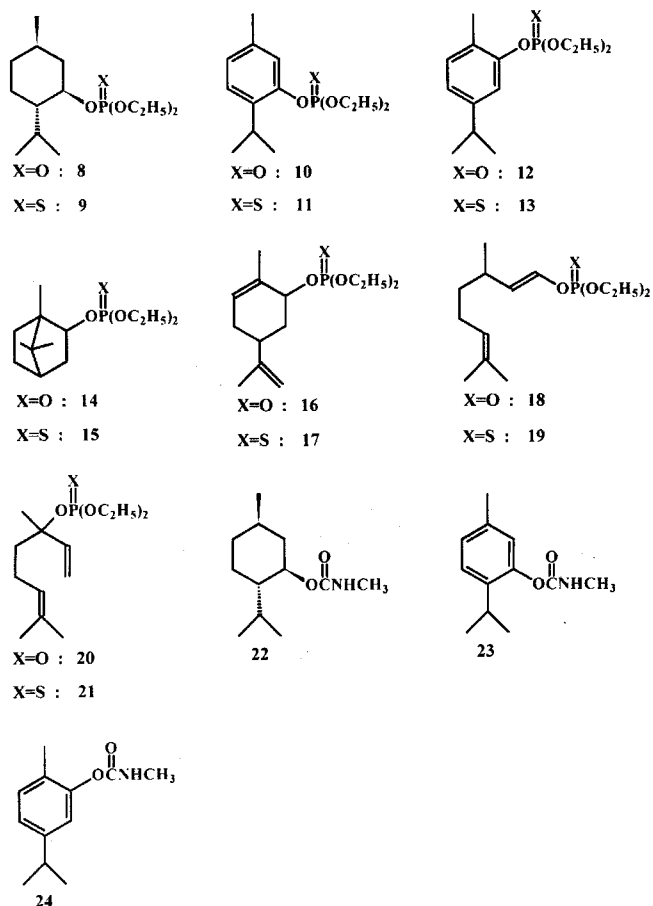


Scheme 1. Structures of monoterpenoids used for the preparation of organophosphorus compounds.

*연락처

Phone: 82-2-450-3758; Fax: 82-2-456-7183

E-mail: shkyung@kkucc.konkuk.ac.kr



Scheme 2. Structures of phosphates, phosphorothioates, and carbamates of monoterpenoids.

유기인계 화합물의 합성. 100 ml 이구 플라스크에 모노테르펜 화합물 30 mM을 넣은 후 30분간 감압하여 공기와 수분을 제거하였다. 이 플라스크를 아르곤 가스로 충전시키고, 2차 증류하여 건조시킨 THF 30 ml를 가하여 시료를 모두 녹였다. 이 용액을 드라이아이스와 아세톤을 이용하여 -70°C 로 냉각시킨 후, 주사기를 사용하여 BuLi(1.6 M in hexane) 30 mM을 천천히 가한 후 2시간 동안 반응시켰다. 이 용액을 다시 -70°C 냉각시킨 후에 diethylchlorophosphate 또는 diethylchlorothio-phosphate 30 mM을 천천히 가하고, 상온에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 0.1 N-HCl 용액으로 중화시키고 에테르 50 ml를 가한 다음 이 용액을 분액 깔때기에 넣고 NaCl 포화 용액으로 3회 세척 분리하였다. 유기용매층만을 수거하여 MgSO_4 무수물로 수분을 제거한 후 여과하여 얻어진 용액에서 유기용매를 감압증류하여 제거시킨 다음 컬럼크로마토그래피나 Kugelrohr 증류를 이용하여 생성물을 분리하였다. 특기할 점은 일반적으로 고리형(cyclic) 테르펜의 유기인화합물의 수율이 비고리형(acyclic)의 것보다 좋았다. 분리한 화합물들(Scheme 2)의 수율 및 $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 다음과 같다.

O, O-Diethyl-*O*-menthylphosphate(**8**).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 0.76(d, 6H, $J=8.0\text{Hz}$), 0.88(dd, 3H, $J=2.8$, $J=3.2$), 1.24(t, 6H), 1.60(m, 2H), 2.08(m, 2H),

3.98(m, 4H), Yield: 62%

O, O-Diethyl-*O*-menthylphosphorothioate(**9**).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 0.83(d, 6H, $J=6.8\text{Hz}$), 0.93(m, 6H), 1.34(m, 6H), 4.10(m, 4H), Yield: 58%

O, O-Diethyl-*O*-thymylphosphate(**10**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.22(d, 6H, 2CH₃), 1.32(t, 6H), 2.29(s, 3H), 3.31(m, 1H), 4.20(m, 4H), 6.93(d, 1H, $J=7.7\text{Hz}$), 7.14(m, 2H), Yield: 67%

O, O-Diethyl-*O*-thymylphosphorothioate(**11**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.23(d, 6H), 1.41(t, 6H), 2.34(s, 3H), 3.35(m, 1H), 4.29(m, 4H), 6.98~7.28(m, 3H), Yield: 63%

O, O-Diethyl-*O*-carbacylphosphate(**12**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.36(d, 6H, $J=7.2.0$ Hz), 1.43(t, 6H), 2.37(s, 3H), 2.96(m, 1H), 4.31(m, 4H), 7.02~7.23(m, 3H), Yield: 53%

O, O-Diethyl-*O*-carbacylphosphorothioate(**13**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.24(d, 6H, $J=8.0$), 1.40(m, 6H), 2.29(s, 3H), 2.88(m, 1H), 4.28(m, 4H), 6.96~7.25(m, 3H), Yield: 59%

O, O-Diethyl-*O*-bornylphosphate(**14**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 0.91(m, 9H), 1.23(m, 2H), 1.43(s, 1H), 1.62~1.83(m, 4H), 2.32(m, 1H), 4.01(m, 5H), Yield: 42%

O, O-Diethyl-*O*-bornylphosphorothioate(**15**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 0.90(m, 9H), 1.21(m, 2H), 1.42(s, 1H), 1.61~1.82(m, 4H), 2.30(m, 1H), 4.01(m, 5H), Yield: 38%

O, O-Diethyl-*O*-carvylphosphate(**16**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.31(d, 6H), 1.45(t, 6H), 2.35(s, 3H), 3.02(m, 1H), 4.32(m, 4H), 7.1~7.2(m, 3H), Yield: 43%

O, O-Diethyl-*O*-carvylphosphorothioate(**17**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.30(d, 6H), 1.43(t, 6H), 2.32(s, 3H), 3.02(m, 1H), 4.30(m, 4H), 6.9~7.1(m, 3H), Yield: 47%

O, O-Diethyl-*O*-geranylphosphate(**18**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.31(t, 6H), 1.72(s, 3H), 1.83(m, 6H), 2.24(m, 4H), 4.2(d, 2H), 4.3(m, 4H), 5.2(m, 1H), 5.4(m, 1H), Yield: 21%

O, O-Diethyl-*O*-geranylphosphorothioate(**19**)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 1.30(t, 6H), 1.71(s, 3H), 1.81(m, 6H), 2.22(m, 4H), 4.2(d, 2H), 4.3(m, 4H), 5.2(m, 1H), 5.4(m, 1H), Yield: 26%

O, O-Diethyl-*O*-linalylphosphate(20)

¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.31(m, 9H), 1.52~1.80(m, 5H), 2.12(m, 1H), 4.23(m, 4H), 5.13~5.21(m, 3H), 5.60(m, 1H), Yield: 28%

O, O-Diethyl-*O*-linalylphosphorothioate(21)

¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.30(m, 9H), 1.51~1.80(m, 5H), 2.10(m, 1H), 4.22(m, 4H), 5.13~5.21(m, 3H), 5.60(m, 1H), Yield: 46%

카바메이트계 화합물의 합성. 미리 건조시켜 아르곤을 채운 100 ml 2구 플라스크에 10 mM의 모노테르펜 화합물을 넣고, 건조시킨 THF 20 ml를 첨가하여 시료를 녹였다. 주사기를 이용하여 0.1 ml의 triethylamine 첨가하고 ice bath를 이용 0°C로 냉각시킨 후 10 mM의 methylisocyanate를 넣어 실온에서 24시간 교반시켰다. 반응이 끝난 용액에 0.2 N-HCl 100 ml를 가하고 10분간 방치시킨 다음 생성물은 각 20 ml의 에테르로 3회 추출하고 추출액을 포화 NaCl 용액으로 세척한 후 무수황산마그네슘으로 탈수시킨 후 용매를 감압증류하여 제거한 뒤 잔사를 재결정하여 생성물을 얻었다. 본 연구에서 얻은 카바메이트 화합물들의 ¹H-NMR 데이터는 다음과 같다.

N-Methylmenthylcarbamate(22)

¹H-NMR(CDCl₃) δ 0.79(d, 3H, *J* = 8Hz, CH₃), 0.89(d, 6H, *J* = 8Hz), 1.01~1.06(m, 1H), 1.61~1.67(m, 2H), 2.03~2.05(m, 2H), 4.55(m, 1H, -NH)

N-Methylthymylcarbamate(23)

¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.21(d, 6H, *J* = 12Hz), 2.30(s, 3H), 2.90(d, 3H, *J* = 4Hz, -NHCH₃), 4.95(s, 1H, -NH), 6.87~7.17(m, 3H, ArH)

N-Methylcarbacylcarbamate(24)

¹H-NMR(CDCl₃) δ 1.22(d, 6H, *J* = 8.0Hz), 2.17(s, 3H, CH₃), 2.90(d, 3H, NHCH₃, *J* = 4Hz), 6.92~7.12(m, 3H, ArH)

살충력 검정. 합성된 유기인계 화합물들의 살충력 실험은 벼멸구, 복숭아혹진딧물, 배추좀나방, 담배거세미나방, 점박이응애 등을 대상으로 한국화학연구소 스크리닝연구부(농약활성연구실)에서 실시하였다. 실험에 사용된 각 화합물들의 처리 농도는 500 mg/l로 하였고, 약제처리 48시간 후의 생사충수를 조사하였다. 500 mg/l 농도에서 100%의 살충력을 보인 화합물에 대해서는 별도의 살충력 실험을 추가 실시하였다.

결과 및 고찰

유도체합성. 테르펜을 diethylchlorophosphate나 diethylchlorothiophosphate와 반응시켰을 때 thymol이나 carvacrol과 같은 aryl계 테르펜 화합물들은 반응이 원만하게 진행되어 안

정된 화합물을 용이하게 얻을 수 있었으나, geraniol과 같은 사슬형 테르펜의 경우는 유기인 생성물의 크로마토그래피를 이용한 순수분리가 용이하지 않았으며, 따라서 수율도 대체로 낮았다. 분리과정에서 분해된 것으로 추정된다. 따라서 이들 사슬형 테르펜의 phosphate나 phosphorothioate(thiophosphate)계 화합물들은 Kugelrohr 증류기로 정제한 것을 살충활성 실험에 직접 사용하였다. 카바메이트 화합물의 합성에는 thymol, carvacrol 및 menthol만을 사용하였는데 반응은 원만하게 진행되어 해당 생성물을 용이하게 얻었다.

생물활성 검정. 합성한 화합물 중 유기인계 화합물의 활성은 대상해충으로 벼멸구(*Nilaparvata lugens*), 복숭아혹진딧물(*Myzus persicae*), 배추좀나방(*Plutella xylostella*), 담배거세미나방(*Spodoptera litura*) 및 점박이응애(*Tetranychus urticae*)를 대상으로 약제처리 48시간 후의 치사율로 표시하였는데 그 결과는 Table 1과 같다.

그 결과 Table 1에서 보는바와 같이 본실험에 사용된 menthol, thymol, borneol, cavacrol, geraniol, carveol 및 linalool의 phosphate 및 phosphorothioate 화합물들은 500 mg/l 투여에서 벼멸구, 복숭아혹진딧물, 배추좀나방, 담배거세미나방과 점박이응애에 대해 0%에 100%까지 다양한 활성을 보여 줌을 알 수 있다. Menthylphosphate(8)는 벼멸구와 점박이응애에 대해서는 60%와 81%의 치사율을 가질뿐 기타 다른 해충에 대해서는 거의 효력을 가지지 않았다. Thymol의 경우 phosphate형(10)은 벼멸구와 점박이응애에 대하여 80%에서 85%의 대체로 좋은 살충효과를 나타냈으며 기타 해충에 대하여는 효과가 없었다. Carveol과 geraniol의 경우 phosphate형이 거의 살충력을 가지지 못하는 반면 thiophosphate인 화합물 17과 19는 벼멸구와 배추좀나방에 대하여 95%에서 100%의 높은 치사율을 나타내었다. 특히 geranylphosphorothioate(19)는 점박이응애를 제외한 모든 시험해충에 대하여 대체로 높은 살충력을 나타

Table 1. The insecticidal effects of organophosphorus compounds (% mortality)

Compound	Conc (mg/l)	BPH	GPA	DBM	TCW	TSSM
8	500	60	0	0	0	81
9	500	5	20	0	0	0
10	500	85	0	0	0	80
11	500	20	10	0	20	0
12	500	65	0	0	0	13
13	500	75	10	0	10	0
14	500	65	0	0	0	63
15	500	0	10	0	10	0
16	500	0	0	10	60	3
17	500	100	10	100	0	0
18	500	0	0	0	30	0
19	500	95	60	100	80	0
20	500	10	0	0	0	0
21	500	0	0	0	0	7

BPH: Brown plant hopper (벼멸구)
 GPA: Green peach aphid (복숭아혹진딧물)
 DBM: Diamond back moth (배추좀나방)
 TCW: Tobacco cut worm (담배거세미나방)
 TSSM: Two spotted spider mite (점박이응애)

Table 2. The insecticidal effects of geranyl phosphorothioate (19) and carvylphosphorothioate (17) (% mortality)

Conc. (mg/l)	19 (against DBM)	17 (against BPH)
500	100	100
250	57	100
125	37	23
63	6	5
32	3	0
16	3	0

DBM: Diamond back moth
BPH: Brown plant hopper

내었다. 특기할만한 점은 menthol, thymol 및 borneol의 경우 배추좀나방에 대한 치사율이 phosphate형(8, 10, 14)이 phosphorothioate형(9, 11, 15)보다 55-65% 정도 치사율이 높았으며 특히 점박이용애에 대해서는 다른 화합물보다도 효력이 높아 치사율이 63-81%이었다. 앞에서 지적했듯이 carveol 및 geraniol의 phosphorothioate화합물들은 500 mg/l 농도 처리에서 버벌구에 대해서는 각각 100%와 95%의 치사율을, 배추좀나방에 대해서는 두 화합물 모두 100%의 치사효과를 보였다. 이들 두 화합물의 낮은 농도에서의 활성실험 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 보는 바와 같이 carvylphosphorothioate⁽¹⁷⁾는 버벌구에 대해 100%치사율의 좋은 활성을 보인 반면 geranylphosphorothioate⁽¹⁹⁾는 배추좀나방에 대한 살충률이 57%였다. 그러나 화합물 17의 경우도 125 mg/l에서는 같은 해충에 대하여 치사율이 급격감소(23%) 되었다.

Tsao 등⁽¹⁰⁾의 집파리에 대한 monoterpenoid의 독성연구 결과는 순수한 화합물보다는 이들을 acetate, chloroacetate 및 pivalate등으로 에스테르화 시킴으로써 독성이 높아짐을 보고하였다. 특히 geraniol, menthol과 carveol의 pivalate 경우는 순수한 monoterpen보다도 독성이 약 3배정도 강해짐을 밝혔는데 본 연구에서도 geraniol과 carveol의 thiophosphate 유도체들은 담배 거세미나방 및 점박이용애를 제외한 시험대상 해충에 대하여 높은 치사율을 보인 것과 동일한 경향을 보였다. 특기할만한 사실은 thymol의 경우 다른 monoterpen 화합물들보다 집파리에 대한 독성이 가장 강하나 이화합물의 acetate와 haloacetate는 오히려 약해지는 것으로 알려졌는데⁽¹²⁾ 본 연구에서도 이의 유기인 화합물의 치사율은 특별하지 않았다. 권 등⁽¹⁵⁾은 살충성이 있는 것으로 알려진 피마자(*Ricinus communis*) 잎 중에 존재하는 알칼로이드인 ricinine 합성 전구물질들의 phosphate 및 carbamate계 유도체들을 합성하여 버벌구, 배추좀나방 및 점박이용애에 대한 활성실험 결과 chloronoricinine의 thiono형들이 버벌구와 점박이용애에 대하여 살충력이 높다고 발표하였다. 그 결과는 carveol과 geraniol의 thiophosphate형이 살충력이 높은 것과 동일 하였다.

본 실험에서는 monoterpen 화합물들을 간단한 화학반응을 통하여 유도체화시켜 그 활성을 조사하였으나 근래에 천연물을 이용한 새로운 농약개발에 많은 관심과 새로운 결과가 나오는 것으로 미루어 보아 계속하여 연구할 필요가 있다고 본다. 본 실험에서 합성한 monoterpen의 카바메이트들의 활성은 조사중에 있다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 건국대학교 학술연구비 지원에 의한 논문으로 이에 감사한다. Bruker Avance 400 핵자기공명분광기로 수행된 모든 실험은 기초과학지원 연구원의 지원(과제번호 R23-2001-00002)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Godfrey, C. R. A. (1995) Agrochemicals from natural products, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong.
- Stetter, J. and Lieb, F. (2000) Innovation in crop protection: Trends in research. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1725-1744.
- Fugmann, K. und Wachendorf, U. (1991) Natuerlichen Pflanzenschutzwirkstoffe. Teil I; Eine Alternative zu synthetischen Pflanzenschutzmitteln. *Chemie in unserer Zeit* **25**, 317-330.
- Fugmann, K. und Wachendorf, U. (1992) Natuerlichen Pflanzenschutzwirkstoffe. Teil II; Grenzen der praktischer Verwendung. *Chemie in unserer Zeit* **26**, 35-41.
- Langenheim, J. H. (1994) Higher plant terpenoids: A phytoentric overview of their ecological roles. *J. Chem. Ecol.* **20**, 1223-1280.
- Rice, P. T. and Coat, J. R. (1994) Insecticidal properties of several monoterpenoids to the house fly (Diptera: *Muscidae*) and red flower beetle (Coleoptera: *Tenebrionidae*), and southern corn rootworm (Cleopectera: *Chrysomelidae*). *J. Econ. Entomol.* **87**, 1171-1179.
- Hummelbrunner, L. A. and Isman, M. B. (2001) Acute, sublethal, antifeedant, and synergistic effects of monoterpenoid essential oil compounds on the tobacco cutworm (*Spodoptera litura*). *J. Agri. Food Chem.* **49**, 715-720.
- Ellis, M. D. and Baxendale, F. P. (1997) Toxicity of seven monoterpenoids to tracheal mites (Acari: *Tarsonemidae*) and their honey bee (*Hymenoptera*) hosts when applied as fumigants. *J. Econ. Entomol.* **90**, 1087-1091.
- Lee, S., Tsao, R., Peterson, C. and Coat, J. R. (1997) Insecticidal activity of monoterpenoids to western corn rootworm (Coleoptera: *Chrysomelidae*), twospotted spider mite (Acari: *Tetranychidae*), and house fly (Diptera: *Muscidae*). *J. Econ. Entomol.* **90**, 3888-3892.
- Watanabe, K., Shono, Y., Kakimizu, A., Okada, A., Matsuo, N., Satoh, A. and Nishimura, H. (1993) New mosquito repellent from Eucalyptus camaldulensis. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 2164-2166.
- Sangwan, N. K., Verma, B. S., Verma, K. K. and Dhindsa, K. S. (1990) Nematicidal activity of some essential plant oils. *Pestic. Sci.* **28**, 331-335.
- Tsao, R. and Coats, J. R. (1995) Starting from nature to make better insecticides. *Chemtech*, **12**, 23-28.
- Rice, P. T. and Coat, J. R. (1994) Insecticidal properties of monoterpenoid derivatives to the house fly (Diptera: *Muscidae*) and red flower beetle (Coleoptera: *Tenebrionidae*). *Pestic. Sci.* **41**, 195-202.
- Tsao, R., Lee, S., Rice, P., Jensen, C. and Coat, J. R. (1995) Monoterpenoids and their synthetic derivatives as leads to new insect-control agents. *ACS Symp. Ser.* **584**, (Synthesis and

Chemistry of Agrochemicals IV), 312-324.
15. Kwon, O. K., Lim, S. K., Hong, S. M., Lee, S. E. and Kyung,

S. H. (1998) Synthesis and pesticidal activity of ricinine derivatives. *Korean Journal of Pestic. Sci.* **2**, 12-17.

Insecticidal Activity of Some Monoterpenoids

Suk-Hun Kyung*, Young-Kyu Lee and Cheol Song¹ (*Department of Applied Biology and Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea; ¹Screening Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong, Taejon 305-600, Korea*)

Abstract: Seven organophosphorus compounds and three carbamates of some monoterpenoids were synthesized and tested for insecticidal activity to five insects, brown plant hopper (BPH, *Nilaparvata lugens*), green peach aphid (GPA, *Myzus persicae*), diamond bark moth (DBM, *Plutella xylostella*), tobacco cut worm (TCW, *Spodoptera litura*), and two spotted spider mite (TSSM, *Tetranychus urticae*). With the administration of 500 mg/l concentration thiophosphates of carveol and geraniol showed mortality of from 95% to 100% to BPH and DBM. On the other hand, phosphates of menthol, thymol, and borneol had also good to moderate activity to BPH and TSSM insects at the same concentration.

Key words: monoterpenoids, organophosphorus compounds, insecticidal activity.

*Corresponding author