フェニルヒドラジン誘導体の化学構造と

いもち病防除効果*

角名郁郎**・松浦一穂**・北村吉覇**・碓井義郎***

Ikuo SUMINA**, Kazuho MATSUURA**, Yoshiharu KITAMURA** and Yoshiro

USUI*** : Controlling Effect of Phenylhydrazine Derivatives on

Rice Blast in Relation to the Structural Modifications**

Abstract

The present investigation was undertaken to evaluate the controlling effect on rice blast in relation to the structural modifications of chlorophenylhydrazine and β -acyl-chlorophenylhydrazine derivatives.

Chlorophenylhydrazine-oxalate, -hydrochloride, -sulfate and -nitrate showed high protective effect upon rice blast in the pot tests in greenhouse.

A series of β -acylchlorophenylhydrazines was tested against rice blast. Results showed that highest controlling effect among 29 β -acylchlorophenylhydrazine derivativea was obtained at a chain length of 1-2 carbon atoms of acyl radical. β -formyl- and β -acetyl-chlorophenylhydrazines showed marked protective and therapeutic effects on rice blast in the pot tests in greenhouse. They also gave good controlling effect equally or more or less inferior to the organic mercury, phenylmercuric iodide, in protective spray and blasticidin-S in therapeutic spray in the seedling bed tests in field.

(Received July 18, 1966)

筆者らは前報¹⁾において、フェニルピラゾロン誘導体がイネ体上でヒドラジン化合物となって、イネ紋枯病に高い効果を現わすものと推定した。またハロゲノフェニルヒドラジン誘導体の中にイネいもち病に対して強い防除効果を示すものがあることを報告した。フェニルヒドラジンはカルボニル試薬と呼ばれ、カルボニル基を有する化合物と容易に反応する性質があり、生体内においても特異な生理作用を示すことが知られている。碓井ら⁴⁾はフェニルヒドラジン化合物を多数合成し、その化学構造と抗菌力との関係を報告した。

本報告では、クロル置換フェニルヒドラジン誘導体について化学構造といもち病防除効果との関係を調べ、またその中2、3の化合物についてベッド試験によりいもち病防除作用特性について検討した。

本研究を行なうにあたり、終始御鞭撻を賜った当社顧問田中一郎博士、農園長八田亮三氏、主任研究員小林忠之博士、また種々有益な御助言、御指導をいただいた農薬技術部主任研究員衣川二郎博士に深謝する。また本稿を草するにあたり御校閲を賜った京大教授赤井重恭博士に対し感謝の意を表する。

* 農業用殺菌剤に関する研究 第7報

Studies on agricultural fungicides. VII.

** 武田薬品研究開発本部京都試験農園

Kyoto Herbal Garden, Research and Development Division, Takeda Chemical Industries, Ltd.

*** 武田薬品研究開発本部工業技術研究所

Technological Research Laboratories, Research and Development Division, Takeda Chemical Industries, Ltd.

実験材料および方法

いもち病ポット試験およびベッド試験は前報^{2,3)}の方法にしたがって行なった。なお供試イネ品種は旭4号である。

供試化合物は36種で、おのおの原体 50 mg を 1 ml のエタノールまたはジメチルホルムアミドに溶解した後、50 mg のキシレン、50 mg の活性剤を加え、水で 50 ml に希釈した後展着剤ダインを 0.02 % 加えて散

Table 1. Inhibitory effect of chlorophenylhydrazine derivatives on the occurrence of rice blast in greenhouse.

Code no.	Compound ^{a)}	Percent disease control		Percent sporulation inhibition ^{d)}
		Protective ^{b)}	Curative ^{c)}	
1		91	76	9
2	HCl	89	66	8
3	1/2·H ₂ SO ₄	91	61	13
4	HNO ₃	83	53	10
5	HCl	83	70	7
6	1/2·H ₂ SO ₄	89	55	10
7	HNO ₃	87	65	10
	PMI ^{e)}	87	47	90
	Blasticidin-S ^{f)}	60	99	93
	Check	0	0	0

^{a)} Concentration: 1000 μ g/ml.^{b)} Sprayed 2 days before inoculation.^{c)} Sprayed 24 hours after inoculation.^{d)} Sprayed when the first symptoms appeared.^{e)} Phenylmercuric iodide, 20 μ g/ml as mercury.^{f)} Concentration: 20 μ g/ml.

布に用いた。ポット試験では1ポット当り 10ml, ベッド試験では 1m² 当り 120ml の割合で散布した。

実験結果

1. いもち病防除効果と化学構造との関係

クロル置換フェニルヒドラジンの7種の塩の違いによるいもち病防除効果の差を 1000 ppm の濃度で温室内ポット試験（予防試験：散布2日前接種，治療試験：散布1日後接種，分生孢子形成阻害試験：散布24時間後調査）により検討した（第1表）。その結果，塩酸塩，塩酸塩，硫酸塩，硝酸塩ではいずれも予防効果が強く，フェニル沃化水銀（PMI），20 ppm（水銀として）と同等かそれに近い効果を示した。しかし治療効果はやや弱く，分生孢子的形成に対する阻害力はいずれの化合物にもほとんど認められなかった。またフェニル基の3，4位に塩素原子の入った場合と4位に1個の塩素原子が入った場合の効果の違いは認められなかった。

以上の結果から塩の違いにより，いもち病防除効果に大きな差は認められず，いずれも PMI に匹敵する

強い予防効果を示すことが分った。

つぎに 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-acylhydrazine 誘導体 23 種について同様の検討をした（第2表）。アシル基の炭素数を1から18まで変化させた場合，予防試験では 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-formylhydrazine (8), 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-acetylhydrazine (9), 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-hexanoylhydrazine (13), 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-heptanoylhydrazine (14), 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-lauroylhydrazine (18), 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-butoxalylhydrazine (24) などに高い効果が認められた。一方治療試験では (8), (9), (13), (14), 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-butyrylhydrazine (11), 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-ethoxalylhydrazine (23) などに高い効果が認められた。以上の結果を総合すると 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-acylhydrazine 誘導体のいもち病防除作用の特徴は予防ならびに治療効果がともに高いことにあり，アシル基の炭素数が少ないほどその効果が著しいようである。なかでもホルミル基またはアセチル基を有するものが高いいち効果を示すものと考えられた。

Table 2. Inhibitory effect of 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2 acylhydrazines on the occurrence of rice blast in greenhouse.

Code no.	Compound	Percent disease control		Percent sporulation inhibition
	Protective	Curative	
	R			
8	—H	97	93	55
9	—CH ₃	92	90	35
10	—C ₂ H ₅	87	45	0
11	—C ₃ H ₇	79	84	55
12	—C ₄ H ₉	85	42	10
13	—C ₅ H ₁₁	91	88	23
14	—C ₆ H ₁₃	92	83	26
15	—C ₇ H ₁₅	64	52	0
16	—C ₈ H ₁₇	87	73	0
17	—C ₉ H ₁₉	72	58	0
18	—C ₁₁ H ₂₃	94	38	23
19	—C ₁₃ H ₂₇	81	57	0
20	—C ₁₅ H ₃₁	74	58	0
21	—C ₁₇ H ₃₅	68	65	0
22	—CH ₂ Cl	81	60	0
23	—C ₂ H ₄ COOH	87	83	37
24	—C ₄ H ₈ COOH	90	63	0
25	—C ₂ H ₄ COCH ₃	58	70	0
26	—C ₆ H ₅	49	66	0
27		72	52	0
28		83	52	5
29		72	23	0
30		77	52	0
	PMF ^{a)}	77—92	22—58	90—100
	Blasticidin-S	46—63	96—100	93—100
	Check	0	0	0

^{a)} Phenylmercuric dinaphthylmethane disulfonate, 20 μg/ml as mercury.

つぎに β-ホルミルおよび β-アセチルフェニルヒドラジン誘導体 6 種について、フェニル基に置換する塩素原子の数および位置がいもち病防除効果にいかに影響するかをみた (第 3 表)。塩素原子が 1 個置換している場合、4 位の方が 2 位のものよりも予防効果がやや高い。一方治療効果にははっきりした傾向がつかめ

なかった。またフェニル基に塩素原子が 2 個置換している場合、その位置による予防および治療効果の差はほとんど認められなかった。塩素原子が 1 個または 2 個置換している場合の効力の差もはっきりと認められなかった。以上の結果から、塩素原子の数および位置が効果に直接大きく関与しているとは考えられえない。

Table 3. Inhibitory effect of 1-chlorophenyl-2-formylhydrazines and 1-chlorophenyl-2-acetylhydrazines on the occurrence of rice blast in greenhouse.

Code no.	Compound	Percent disease control		Percent sporulation inhibition
		Protective	Curative	
31		96	94	67
32	" -CH ₃	91	95	59
33		99	91	67
34	" -CH ₃	98	98	41
35		97	78	63
36	" -CH ₃	94	90	59
	PMF	92	58	95
	Blasticidin-S	63	98	98
	Check	0	0	0

Table 4. Protective and therapeutic effects of 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-acetylhydrazine and 1-(4-chlorophenyl)-2-formylhydrazine on rice blast in greenhouse.

Code no.	Compound	Concentration (μg/ml)	Percent disease control	
			Protective	Curative
9	1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-acetyl hydrazine	1000	97	95
		750	96	92
		500	93	91
		250	89	81
33	1-(4-chloro phenyl)-2-formyl hydrazine	1000	96	97
		750	90	96
		500	85	88
	PMI	20 ^{a)}	98	50
	Blasticidin-S	20	49	98
	Check	—	0	0

^{a)} Concentration as mercury

2. いもち病防除効果の特性

クロル置換フェニルヒドラジン誘導体 36 種の中から、予防ならびに治療効果のとくに高かった化合物 (9) および 1-(4-chlorophenyl)-2-formylhydrazine (33) を選び、これらの化合物のいもち病防除効果の特性を、濃度試験およびベッド試験から検討した。

まず濃度試験は温室内ポット試験から検討を行なった。化合物 (9) は 250 ppm でも予防効果がかなり強く、ブラストサイジン S (BcS) 20ppm よりはるかに優れていた。750 ppm 以上で PMI 20 ppm (水銀として) とほぼ同等の高い防除価を示した。また化

合物 (33) は 500 ppm でも強い予防効果を示したが、1000 ppm になると PMI 20 ppm と有意な差のない高い予防効果を示した。(9) および (33) の治療効果も優れており (9) が 1000 ppm, (33) が 750 ppm で BcS と同等かやや劣る程度の強い作用を示した (第 4 表)。治療試験においてこれらの化合物の処理により病斑は褐点で止まり、それ以後の拡大は認められない場合が多かった。

これまでは温室内ポット試験から、クロル置換フェニルヒドラジン誘導体のいもち病防除効果について検討してきたが、つぎに化合物 (9) および (33) を

Fig. 1. Controlling effect of 1-(3,4-dichlorophenyl)-2-acetylhydrazine on rice blast in three different seedling bed tests. Arrows indicate the day of spraying. Left: the 1st spray was made 2 days before inoculation and 2nd was illustrated by the arrow. Right: naturally infected.

Fig. 2. Controlling effect of 1-(4-chlorophenyl)-2-formylhydrazine on rice blast in two different seedling bed tests. Right: naturally infected. Arrows show the day of spraying.

1000 ppm の濃度で供試し、薬剤散布時期および発病状態の異なる条件下で圃場におけるベッド試験を行なった。化合物(9)につき、接種2日前に第1回目の散布を行ない、接種当日第2回目の散布をした場合(第1図左)、この化合物は PMI (20 ppm) に近い著しく高い防除効果を示し、BcS (20 ppm) よりかなり優れていた。接種2日後の潜伏中に1回散布し、発病の対数進展期初期(接種6日後)にさらに1回散布した場合(第1図中)、BcS (20 ppm) は非常に高い防除効果を示し、PMI (20 ppm) は BcS に劣る傾向を示したが、化合物(9)は PMI より優れた効果を示した。自然感染による発病初期および対数進展期(第1回散布2日後)にそれぞれ1回散布した場合(第1図右)、PMI は十分な効果を示さず、BcS の効果が強く現われたが、化合物(9)の防除効果は BcS (20 ppm) にやや劣る程度の優れた効果であった。

化合物(33)についても(9)とほぼ同様の結果が得られた。すなわち、潜伏期(接種2日後)に1回、対数進展期(接種9日後)にさらに1回散布した場合

(第2図左)は BcS (20 ppm) にはやや劣るが、PMI (20 ppm) より優れた防除効果を示した。自然感染による発病初期に2回散布(3日間隔)した場合(第2図右)も、BcS にはやや劣るが PMI よりはるかに優れた効果を示した。

以上の結果をまとめると、ベッド試験においては、化合物(9)および(33)のいもち病防除効果は PMI などの有機水銀剤と同様発病前散布によっても、また BcS 同様潜伏中あるいは発病後に散布しても高い効果が期待できる。この結果は温室内の予防および治療試験において認められた結果と一致する。

考 察

ここに述べたクロル置換フェニルヒドラジンおよびβ-アシルフェニルヒドラジン誘導体にはいもち病に対し予防効果のみ強いもの、予防効果ならびに治療効果の強いものがあつた。また代表例としてβ-ホルミルおよびβ-アセチルフェニルヒドラジン誘導体を供試した場合、フェニル基に置換した塩素原子の数および

位置の違いによって効果に直接大きな差は認められなかったが、溶解性などの物性面からみて検討しなければならぬ問題が考えられる。

β -アシルフェニルヒドラジン誘導体の防除作用は予防的あるいは治療的に散布しても、褐点型病斑でとまりそれ以後病斑はほとんど進展しない場合が認められる。またベッド試験において、発病前、潜伏中あるいは発病後散布において高い効果が期待できる事実などからみて、有機水銀剤および BcS などの既存の殺菌剤とはいもち病防除様相をかなりに異にするものと考えられる。

摘 要

クロル置換フェニルヒドラジン塩類、 β -アシルフェニルヒドラジン誘導体など計 36 種の化合物につき、化学構造といもち病防除効果との関係を検討した。

温室内ポット試験では、クロル置換フェニルヒドラジン脞酸塩、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩などはいずれも強い予防効果を示し、 β -アシルフェニルヒドラジン誘

導体の中ではアシル基の炭素数の少ないものほど防除効果が高く、とくにホルミル基あるいはアセチル基を有するものが予防効果ならびに治療効果ともに優れていた。これらの化合物の中から 1-(3, 4-dichlorophenyl)-2-acetylhydrazine および 1-(4-chlorophenyl)-2-formylhydrazine につき、ベッド試験を行なったところ、予防的に散布した場合有機水銀剤と、治療的に散布した場合はプラストサイジン S とほぼ同等かあるいはやや劣る程度の非常に優れた防除効果を示し、既存のいもち病防除薬剤にない特徴を持っていることが判明した。

引 用 文 献

1. 角名郁郎・北村吉霸・竹中孝司・馬場達彦・碓井義郎 (1966). 日植病報 32: 175-180.
2. _____ (1966). 武田研究所年報 25: 123-131.
3. Sumina, I. (1966). Ibid 25: 132-141.
4. 碓井義郎・松村親 (1967). 薬学雑誌 87: 43-65.