学会賞受賞論文

(業績賞)

除草剤アロキシジムおよびセトキシジムの開発

石川 尚雄, 岩 滝 功, 佐 脇 幹 夫*

日本曹達株式会社小田原研究所

*日本曹達株式会社生産技術研究所

The Development of Two Herbicides, Alloxydim-sodium
and Sethoxydim

Hisao ISHIKAWA, Isao IWATAKI and Mikio SAWAKI*

Odawara Research Center, Nippon Soda Co., Ltd.,

Takada, Odawara 250-02, Japan

**Takaoka Laboratory Takaoka Works, Nippon Soda Co., Ltd.,*

Mukainohon-machi, Takaoka 933, Japan

Both of alloxydim-sodium [Sodium salt of methyl 3-(1-allyloxyaminobutylidene)-6,6-dimethyl-2,4-dioxocyclohexylcarboxylate] and sethoxydim ($\pm$)-2-(1-ethoxyiminobutyl)-5-[2-(ethylthio)propyl]-3-hydroxycyclohex-2-enone are postemergence herbicides that provide excellent control of a wide range of grass weeds. The studies on them were started from the discovery of a new compound among the benzoxamate (miticide) derivatives having a weak herbicidal activity on grass weed. As a result of the research on the derivatives of various heterocyclic compounds such as pyrans, dimedones and barbituric acids, the dimedone derivatives were found to show the highest activity in postemergence treatment, and an alkoxy-amino alkylidene moiety was indispensable on dimedone ring. Thus we selected out a compound from the dimedone derivatives and commercialized it in formulation of alloxydim-sodium. It showed excellent activity on annual grasses at 1 kg/ha approximately. However, the dosage more than 4 kg/ha was needed to control perennial grasses completely, especially johnsongrass (*Sorghum halepense*). Further investigation was carried out to find out more potent herbicide. Before long, we found that some compounds with additional substituent, sulfur-containing alkyl group at 5-position of 1,3-dioxocyclohexane ring instead of the gem-dimethyl of dimedone, gave excellent control of annual and perennial grasses. A lot of the cyclohexane derivatives with a sulfur-containing alkyl side chain were synthesized and screened. As the result, we picked out a compound (sethoxydim) providing always high activity in field trials. Sethoxydim effectively controlled annual grasses and johnsongrass at 0.2–0.4 kg/ha and 0.5 kg/ha respectively, and showed excellent selectivity in numerous dicotyledonous crops. Some simulated rainfall and partial droplet application studies revealed that sethoxydim appeared to be readily absorbed and translocated in the plants. Two gramineous species, *Festuca rubra* and *F. myuros* were resistant as high as broadleaf weeds, while *F. arundinacea* and *F. pratensis* were susceptible. This difference in susceptibility could not explain by absorption, translocation and metabolism. Microscopic studies revealed that sethoxydim attacked the meristematic regions and inhibited the cell divisions, resulting in the occurrence of herbicidal action.

はじめに

除草剤の開発はいくつかの優れた畑作用除草剤を生み出してきた。そのなかには雑草の発芽前に用いられる土壌処理剤や雑草発生後の生育期に散布処理される茎葉処理剤等があげられる。土壌処理剤のなかには広葉、イネ科雑草に対しともに高い活性を示すもの、あるいはそのどちらかに強い作用を示す薬剤がいくつか知られている。茎葉処理剤では広葉雑草に高い活性を示す薬剤は多く知られているが、イネ科雑草に高い活性を示す除草剤はほとんどなかった。今からさかのぼること十数年前、欧州ではイネ科雑草が年々増加の傾向にあることが報告され¹⁻³⁾、イネ科雑草の防除が大きな問題となりつつあった。

筆者らはイネ科雑草の防除に高い関心を持ちつつイネ科雑草に作用を示す化合物の探索を続けていたところ、殺ダニ剤のベンゾメート(エチル *O*-ベンゾイル-3-クロル-2,6-ジメトキシベンゾヒドロキシメート)の関連化合物のなかにイネ科雑草に作用を示す化合物を見いだした。各種のヘテロ環、置換基を導入し、その活性について検討した結果、茎葉散布処理でイネ科雑草にのみ特異的に高い殺草作用を示すという従来の除草剤にない構造と活性を有する化合物を多数見だし、活性、合成、製剤面等からアロキシジム(alloxydim-sodium)とセトキシジム(sethoxydim)を選抜した。アロキシジムは本邦をはじめとし欧州、南米等27カ国でテンサイ、ナタネ、アマ、バレイシヨ等のスズメノテッポウ、野性エンバク等の一年生イネ科雑草の防除を主体に、生育期全面茎葉処理剤として使用されている。セトキシジムはおもに米国、カナダを中心に22カ国で大豆、棉、タマネギ畑等の一年生雑草およびセイバンモロコシ等の多年生イネ科雑草の防除剤として広く用いられている。また広葉雑草も同時に防除する場合は、広葉雑草に活性を示す除草剤と混合して用いられている。

本報では2剤の開発に至るまでの探索研究の経緯の一部とセトキシジムの合成法、作用特性等を中心にその概要を述べる。

合成化合物の構造と生物活性

十数年前、ベンゾメートの活性に大きく関与していると考えられたエチルヒドロキシメート部分に着目し、種類の生理活性が知られている天然物のクマリン^{4,5)}等の骨格を参考にしながら合成した数多くの化合物中に土壌処理試験でイネ科雑草に活性を示す化合物を見いだした。活性的には室内レベルで5 kg/ha以上の薬量が必要

Table 1 Herbicidal activity of pyrone derivatives on *Digitaria adscendens* in pre-emergence treatment.

Chemical structure	Rate (kg/ha)		
	1.25	2.5	5
	0	0	1
	0	1	2
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	0	0	0
	2	7	10
	0	0	0
	0	0	0

0: no effect, 10: total control.

であり、除草剤としてはまったく不十分な効力であったが、待ち望んでいたイネ科雑草に作用を示す化合物を見いだした。とくにピロン誘導体が高い活性を示し、しかも側鎖にアルコキシアミノ基を有する場合に作用を示した(Table 1)。そこで多数のピロン誘導体を合成し、側鎖について検討した結果、R₂(Table 2)部分にエチル基かプロピル基を有する場合に最も高い活性が得られ、水素、メチル基またはブチル基等では活性は劣り、炭素数が2~3のときに活性のピークがあることがわかった。一方、6位のR₁もこれと似た傾向を示し、炭素数2~4付近で高い活性を示した。しかしながらいずれの化合

Table 2 Herbicidal activity of pyrone derivatives on *Digitaria adscendens*.

R ₁	R ₂	Pre-emergence		Post-emergence	
		1.25 ^{a)}	2.5	1.25 ^{a)}	2.5
Me	H	0	0	0	0
Me	Me	8	3	1	5
Me	Et	10	10	2	6
Me	Pr	10	10	2	8
Me	Bu	0	4	0	0
Me	(CH ₂) ₄ Me	0	0	0	0
Me	CH ₂ -<◯>	0	0	0	0
Me	CH ₂ O-<◯>	0	0	0	0
Et	Et	10	10	7	9
Pr	Et	10	10	5	7
<i>i</i> -Bu	Et	10	10	3	8
<◯>	Et	0	0	0	0

^{a)} application rate (kg/ha).

0: no effect, 10: total control.

物も茎葉処理試験における活性は低く、当初の目的である茎葉処理型の活性を示す化合物は得られなかった。そこでアルコキシアミノ基部分を残し、ピロン環に類縁のヘテロ環の導入を試みた結果 (Table 3), 茎葉処理試験でジメドン誘導体中にわずかながら高い活性を示す化合物が見いだされた。そこでこの誘導体のアルコキシアミン、アルキリデン部分および4位に置換基の導入を図った結果 (Table 4), R₁が無置換の時はピロン環の場合と同様に活性はなく、一般にアルキルの長さが炭素数3の時に最も高い活性を示し、それ以下あるいは以上の長さに活性は低下した。R₂はアリル基またはプロパルギル基のように不飽和の炭素数3の場合に最も高い活性を示した。アルコキシアミノ基に代わってアルキルアミノ基を導入した場合、活性はまったくなく、ジメドン誘導体においても分子内にアルコキシアミノ基の存在が活性の発現に必須であることがわかった。R₄におけるアルキル基、アルコキシカルボニル基等の有無を検討した結果、無置換の場合とメトキシカルボニル基の場合に強い効力を示し、その他の場合は劣った。

以上から茎葉処理による高い殺草活性を示す化学構造部分の最適条件が判明し、工業的製造法の検討等からアロキシジムを選抜し、ナトリウム塩として安定性を強化した。アロキシジムは0.75~1 kg/haで一年生イネ科雑草に卓効を示し、しかもその薬量では広葉の作物にまっ

たく薬害がなく、作物の生育期に全面散布し作物畑中のイネ科雑草を防除することができる。しかしながらアロキシジムは米国等で重要害草といわれているセイバンモロコシに効力が不十分であり、その防除には4 kg/ha以上を必要とし、経済的な面等からその使用は困難であった。そこで筆者らは、さらに多年生のイネ科雑草にも使用できる除草剤の開発を試みた。

ジメドン誘導体の置換基検討箇所として残されていた5位に各種の置換基を導入したところ (Table 5), 環状アルキル基で比較的高い活性を認めたが、セイバンモロコシに不十分な活性であった。イオウ原子を含んだアルキル基置換体には顕著な高い活性を見いだした。酸素原子の場合には活性の向上は認められなかったことなどからイオウを含むアルキル基の分子内存在が、一年生雑草と同時に多年生雑草のセイバンモロコシにも高い活性を示す重要な置換基と考えられたのでイオウを含む各種のアルキル基の導入を試みた結果 (Table 6), ほとんどの化合物が高い活性を示した。しかし5位以外への導入は活性を大きく低下させた (No. 27-29)。イオウ原子における酸化誘導体 (21-26) は、酸化が進むにつれて活性は低下する傾向にあった。とくに優れた化合物について低薬量でアロキシジムとの活性を比較した結果、冬雑草のスズメノテッポウ、野性エンバクには約4倍の効力差があり、セイバンモロコシにはさらに大きな効力差が認め

Table 3 Herbicidal activities^{a)} of various cyclic 1,3-dione derivatives.

Chemical structure	X	<i>Digitaria adscendens</i>		<i>Echinochloa crus-galli</i>	
		0.25	1.0	0.25	1.0 ^{b)}
	O	0	1	0	1
	N-Me	0	0	0	0
	N-OEt	0	0	2	7
		0	1	1	3
		2	4	3	10
		3	10	8	10
		3	8	1	10
		1	6	1	10
		0	0	0	0
		5	10	8	10
		1	2	0	3
	O	0	0	0	0
	N-Me	0	3	0	3
	N-O allyl	9	10	10	10

^{a)} post-emergence treatment, 2 weeks after application.^{b)} application rate (kg/ha).

0: no effect, 10: total control.

Table 4 Herbicidal activities of cyclohexanedione derivatives on grasses in post-emergence treatment.^{a)}

R ₁	R ₂	R ₃	R ₃ '	R ₄	<i>Digitaria adscendens</i>		<i>Alopecurus aequalis</i>		<i>Poa annua</i>	
					0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0 ^{a)}
Et	Et	H	H	H	5	10	6	10	0	3
Et	Et	Me	H	H	6	10	6	10	0	3
Et	Et	<i>n</i> -Pr	H	H	4	9	8	10	1	5
Et	Et	<i>i</i> -Pr	H	H	10	10	8	10	1	4
Et	Et	<i>n</i> -Hex	H	H	5	8	6	10	0	3
Et	Et	C ₆ H ₅	H	H	8	10	9	10	6	8
Et	Et	2-C ₄ H ₉ S	H	H	9	10	9	10	5	9
Et	allyl	Me	Me	H	9	10	9	10	7	10
<i>n</i> -Pr	allyl	Me	Me	H	10	10	10	10	2	5
<i>n</i> -Pr	Propargyl	Me	Me	H	10	10	10	10	3	6
H	allyl	Me	Me	CO ₂ Me	0	2	0	3	0	0
Me	allyl	Me	Me	CO ₂ Me	9	10	6	9	8	10
Et	allyl	Me	Me	CO ₂ Me	9	10	8	10	4	8
<i>i</i> -Pr	allyl	Me	Me	CO ₂ Me	1	2	1	3	0	1
<i>n</i> -Bu	allyl	Me	Me	CO ₂ Me	9	10	7	10	1	2
<i>n</i> -Pen	allyl	Me	Me	CO ₂ Me	1	3	3	5	1	2
<i>n</i> -Pr	Me	Me	Me	CO ₂ Me	7	10	8	10	0	1
<i>n</i> -Pr	Et	Me	Me	CO ₂ Me	8	10	7	9	0	1
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Pr	Me	Me	CO ₂ Me	3	6	8	10	0	1
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -Bu	Me	Me	CO ₂ Me	4	6	8	10	0	1
<i>n</i> -Pr ^{b)}	allyl	Me	Me	CO ₂ Me	10	10	10	10	3	8
<i>n</i> -Pr	allyl	Me	Me	CO ₂ Et	10	10	8	10	2	5
<i>n</i> -Pr	allyl	Me	Me	CO ₂ (<i>n</i> -Pr)	9	10	8	10	1	6
<i>n</i> -Pr	allyl	Me	Me	CO ₂ (<i>i</i> -Pr)	5	9	7	9	0	2
<i>n</i> -Pr	allyl	Me	Me	CO ₂ (<i>n</i> -Bu)	6	9	7	10	1	3

^{a)} application rate (kg/ha).^{b)} alloxymid.

0: no effect, 10: total control.

られた⁷⁾。以上の研究より選抜された化合物中から、製剤面、合成面等の各種の試験検討がなされセトキシジム(12)が選抜された。

アロキシジムは昭和 53 年に、セトキシジムは昭和 57 年にそれぞれ上市された。

名称および性状

1. アロキシジム (普通名)

化学名: メチル 3-(1-アリルオキシアミノブチリデン)-6,6-ジメチル-2,4-ジオキソシクロヘキサノンカルボ

キシレート=ナトリウム塩

性状: 淡黄色結晶

融点: 185.5°C

溶解度: (水) >200 g/100 ml, (有機溶媒) 難溶

製剤: 75%水溶液

商品名: クサガード, Fervin, Clout, Tritex

2. セトキシジム (普通名)

化学名: (±)-2-(1-エトキシイミノブチル)-5-[2-(エチルチオ)プロピル]-3-ヒドロキシシクロヘキサ-2-エノン

Table 5 Herbicidal activities of cyclohexanedione derivatives in post-emergence treatment.

X	R ₁	<i>Digitaria adscendens</i>		<i>Sorghum halepense</i> ^{a)}
		0.25	0.5 (kg/ha)	0.5 (kg/ha)
Me	Et	1	2	—
Pr	Pr	2	8	5
<i>i</i> -Pr	Et	2	5	2
<i>i</i> -Bu	Pr	0	4	1
<i>s</i> -Bu	Pr	3	10	4
Hex	Pr	1	5	1
◁	Pr	8	10	3
⬢ H	Pr	2	10	4
C ₂ H ₄ I	Pr	0	2	0
COOMe	Pr	0	7	2
C ₂ H ₄ OMe	Pr	3	9	6
C ₂ H ₄ OEt	Pr	2	9	4
CH ₂ O-◁◯-Cl	Pr	3	7	2
CH ₂ SEt	Pr	10	10	7
C ₂ H ₄ SMe	Pr	10	10	8

^{a)} seedling.

0: no effect, 10: total control.

性状: 油状液体

融点: —

溶解度: (水) 25 (pH 4)~4000 (pH 7)ppm, (有機溶媒)易溶

製剤: 20%乳剤

商品名: ナブ, Fervinal, Poast, Checkmate, Expand

合 成 法

セトキシジムの合成ルートにはいくつかの方法が考えられるが, Fig. 1 に示す合成ルートが工業的に有利であると考えられる。アロキシジムの合成法は割愛する。

1. 6-エチルチオ-3-ヘプテン-2-オン(V)の合成

(I) と (II) を3級アミン触媒下に反応させることにより容易に得られる (III) を用いてビニルケトン (V) を合成した。ビニルケトンの合成法としては, アルドール縮合による合成法²¹⁾, クネーフェナーゲル反応による合成法²²⁾, ウィッティヒ反応による合成法²³⁾などがある。しかしウィッティヒ法は原料が高価であるばかりでなく廃棄物処理が困難であり, そのほかの方法は収率が低いなどのため工業的合成法としては得策とは考えられなかった。

一方, 筆者らは (V) の化合物がアルカリ, 酸および熱に不安定であることを見いだした。これらの条件を満たさせる反応基質および触媒などを探索し, アセト酢酸ナトリウム塩 (IV) とアルデヒド (III) を *N*-メチルヘキシルアミンの触媒下で 20~40°C 程度の温和な条件下で反応させることにより, ビニルケトン (V) を収率良く得ることができた。

2. ナトリウム=5-[2-(エチルチオ)プロピル]-3-オキソ-1-シクロヘキセン-1-オラート(VIII)の合成

2,4-ジオキソシクロヘキサン-1-カルボン酸エステルの合成法としてはマイケル反応が一般的である。この反応を基に確立したアロキシジムの合成方法²⁴⁾を利用して目的とする (VIII) の中間体 (VII) を収率良く得た。このようにして得られたエステル (VII) はカセイソーダ等のアルカリにより容易に加水分解し, その後塩酸等の酸により脱炭酸し, 目的とする (VIII) を収率良く得た。

3. 2-ブチリル-5-[2-(エチルチオ)プロピル]-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン(XI)の合成

2-アシル-3-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オン類の合成法はすでに報告したごとく²⁴⁾, 既存の方法では低収率であった。

Table 6 Herbicidal activities of cyclohexanedione derivatives with sulfur-containing alkyl side chain.^{a)}

No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Post-emergence treatments			
					<i>Digitaria adscendens</i>		<i>Avena sativa</i>	
					0.125	0.5	0.125	0.5 ^{a)}
1	Pr	allyl	H	C ₂ H ₄ SMe	9.5	10	9	10
2	Pr	allyl	H	C ₂ H ₄ SEt	7	10	4	10
3	Pr	allyl	H	C ₂ H ₄ SPr	10	10	10	10
4	Et	Et	H	C ₂ H ₄ SPr	9	10	10	10
5	Pr	allyl	H	C ₂ H ₄ SCH ₂ -<◯>	5	10	10	10
6	Et	Et	H	C ₂ H ₄ S-<◯>	9	10	10	10
7	Et	Et	H	C ₂ H ₄ S-<◯>-Cl	10	10	10	10
8	Et	Et	H	C ₂ H ₄ S-<◯>-Me	10	10	8	10
9	Et	Et	H	C ₂ H ₄ S-<◯>-Cl	4	7	5	9
10	Pr	allyl	H	CH(Me)CH ₂ SEt	9	10	7	10
11	Pr	allyl	H	CH ₂ CH(Me)SMe	10	10	8	10
12	Pr	Et	H	CH ₂ CH(Me)SEt	9	10	8	10
13	Et	Et	H	CH ₂ CH(Me)S-<◯>-Cl	9.5	10	9	10
14	Pr	allyl	H	CH ₂ SEt	6	10	3	9.5
15	Pr	allyl	H	CH ₂ S-<◯>	4	9	9.5	10
16	Pr	allyl	H	CH(Me)SMe	9	10	10	10
17	Pr	allyl	H	CH(Et)SEt	3	10	5	10
18	Pr	allyl	H	C(Me) ₂ SMe	9.5	10	10	10
19	Pr	allyl	H	C(Me) ₂ SEt	9.5	10	10	10
20	Et	Et	H	C(Me) ₂ S-<◯>-Cl	6	10	7	10
21	Pr	allyl	H	C ₂ H ₄ SOMe	9	10	7	10
22	Pr	allyl	H	C ₂ H ₄ SO ₂ Me	7	10	8	10
23	Et	Et	H	C ₂ H ₄ SO-<◯>-Cl	9	10	10	10
24	Et	Et	H	C ₂ H ₄ SO ₂ -<◯>-Cl	9	10	5	10
25	Pr	Et	H	CH ₂ CH(Me)SOEt	5	10	9	10
26	Pr	Et	H	CH ₂ CH(Me)SO ₂ Et	1	6	4	10
27	C ₂ H ₄ SEt	allyl	H	Me, Me	0	0	0	0
28	Et	CH ₂ SMe	H	<i>i</i> -Pr	0	2	0	2
29	Pr	allyl	CH ₂ SPr	H	0	5	0	4

^{a)} application rate (kg/ha).

0: no effect, 10: total control.

一方、筆者らはジメドンからアシルジメドンを合成する一連の研究において、中間体として (X) の化合物を経由することを見いだした。この知見を基に (VIII) から (X) を合成するアシル化反応と (X) から (XI) を合成する転位反応に分けて研究を行ない、アシル化反応についてはピリジンのような求核触媒またはトリブチルアミンのような相間移動触媒を少量使用することにより含水系で

もほぼ定量的に目的物を得た。また転位反応については、4-*N,N*-ジメチルアミノピリジンのような超求核触媒下で反応することにより容易に目的物 (XI) が得られる²⁴⁾。

4. セトキシジム (XIII) の合成

セトキシジムはアロキシジムで開発されたアリルオキシアミンの合成法に準じて容易に合成されるエトキシア

Table 8 Tolerance of several crops to sethoxydim in post-emergence treatment.^{a)}

Crop ^{a)}	Rate (kg/ha)			
	0.2	0.4	1.0	2.0
Soybean	0	0	0	2
Tomato	0	0	0	0
Lettuce	0	0	0	0
Radish	0	0	0	0
Sugar beet	0	0	0	0
Cotton	0	0	0	0
Onion	0	0	0	0
Carrot	0	0	0	0
Cucumber	0	0	0	0
Cabbage	0	0	0	0
Peanut	0	0	0	3
Pea	0	0	0	0
Wheat	9	9	10	10
Barley	9	10	10	10
Corn	9	10	10	10
Rice	9	10	10	10

^{a)} 2-4 leaf stage.

0: no effect, 10: total control.

対し 0.2 kg/ha 以上の薬量で完全枯死またはこれに近い殺草効力を示した。ただし同じイネ科に属するスズメノカタビラ (*Poa annua*) には 2 kg/ha 以上の薬量を必要とし、強い耐性を示した。一方、カヤツリグサおよびアカザ、イヌビユ等の広葉雑草には 4 kg/ha でもわずかな作用を示したにすぎなかった。次に作物に対する作用について調べた結果 (Table 8)、広葉の作物には 2 kg/ha でもほとんどの作物に影響がみられなかったが、小麦、トウモロコシ等の 4 種のイネ科作物には 0.4 kg/ha 以上で

高い殺草作用を示した。このようにセトキシジムはイネ科植物に対し非常に強い殺草作用を示すが、イネ科以外の植物にはその作用はきわめて弱く、その間に大きな活性差を示した。

セトキシジムは 3 種類の代表的多年生イネ科雑草に対し 0.5 kg/ha 以上で高い殺草作用を示し、とくにセイバンモロコシ (*Sorghum halepense*) の防除に 4 kg/ha 以上の薬量が必要とされるアロキシジムと比較し、効力差がとくに顕著であった。シバムギには約 2 倍の効力差があり、冷涼な気候下で生育する雑草には一年生雑草の場合と同様、セトキシジムとアロキシジムとの効力差は少なかった (Table 9)。

次にセトキシジムのセイバンモロコシに対する処理適期を調べた結果 (Fig. 2)、0.5 kg/ha の薬量で 2~7 葉期までのいずれのステージの植物に対しても高い効力を示した。しかしながら発生前の土壌処理では 1 kg/ha の薬量でも効力はきわめて弱く、本剤は土壌処理より茎葉処理で著しく高い効果が得られることがわかった。この傾向は一年生雑草の場合も同様であった⁹⁾。土壌処理で効力が劣る原因として、セトキシジムは土壌中、とくに乾燥土壌においては 1 週間でその効力のほとんどが失われ、土壌中の残効の短いことが考えられた⁹⁾。また Smith ら⁹⁾は $4\text{-}^{14}\text{C}$ -セトキシジムを用いた実験で土壌中の半減期が短いことを報告しており、土壌中で速やかに不活性化化合物に分解されるものと考えられる。

以上よりセトキシジムは茎葉散布処理によりイネ科雑草に卓効を示し、散布時土壌中へ落ちた薬剤は速やかに分解される薬剤であるといえる。

茎葉処理剤に必要な特性のひとつに耐雨性があげられるので、セトキシジム散布直後の降雨により殺草効果がどのように変動するかについて検討した結果、散布 1 時

Table 9 Herbicidal activities of sethoxydim and alloxydim-sodium on some perennial grasses in post-emergence treatment.^{a)}

Rate (kg/ha)	<i>Sorghum halepense</i> 3-6 L ^{a)}		<i>Agropyron repense</i> 3-4 L ^{a)}		<i>Cynodon dactylon</i> 8-15 cm ^{b)}	
	Sethoxydim	Alloxydim-sodium	Sethoxydim	Alloxydim-sodium	Sethoxydim	Alloxydim-sodium
0.13	2	0	0	0	2	—
0.25	7	0	2	0	6	—
0.50	10	1	8	1	9	—
1.00	10	2	10	8	10	—
2.00	10	4	10	10	10	—
4.00	10	9	10	10	10	—

^{a)} leaf stage. ^{b)} stolon length.

—: no applied, 0: no effect, 10: total control.

Fig. 2 Herbicidal activities of sethoxydim at different leaf stages of *Sorghum halepense*.
0: no effect, 10: total control.

Fig. 3 Effects of simulated rainfall on the activity of sethoxydim against *Setaria viridis*.⁸⁾
■: 0.05 kg/ha, □: 0.1 kg/ha, ■: 0.2 kg/ha.

間後の降雨では効力の低下が認められたが、3時間以上経過すればまったく降雨による影響はなかった。このことからセトキシジムは比較的短時間で植物体内へ取り込まれる薬剤であると考えられる (Fig. 3)。

また一般に茎葉散布剤に望まれる特性として植物体内の移行性の問題がある。薬剤が雑草の茎葉部に散布された際、薬剤の接触した場所のみ枯死せしめる除草剤は、散布条件によりその防除が不完全となる場合が多い。そ

こでセトキシジムについてその性質の有無を調べた。3葉期のメヒシバの第2葉の葉の先端部へマイクロシリンジで $5 \mu\text{l}$ 塗布し、その後の生育について検討した結果 (Fig. 4), 50 ppm で約 90% を阻害し, 200 ppm ($1 \mu\text{g}$ 量) でほぼ完全に植物全体を枯死させることから、セトキシジムは植物体内を移行しやすい薬剤であることがわかった。この移行性の大きいことが実際場面において散布むらや雑草のステージの大きさに左右されることの少

Fig. 4 Effect of sethoxydim on *Digitaria adscendens* at 3 leaf stage in 5 μ l-droplet application.

The droplet was applied on a part of second leaf.

ない安定した効力が得られるひとつの理由と考えられる。

2. 選択性

セトキシジムがイネ科雑草に特異的に作用を示すこと

は今まで述べたことで明らかであるが、前述したごとくイネ科植物の中でもセトキシジムに耐性を示す植物が存在することがわかったので、イネ科植物内での感受性について検討した¹⁰⁾。スズメノカタビラ以外に *Festuca rubra* (オオウシノケグサ) が耐性を示すことがわかった (Table 10)。そこでこの2種について同属内での感受性差について検討した結果、*Poa annua* (スズメノカタビラ) の場合、同属である *P. trivialis* (オオスズメノカタビラ) と *P. pratensis* (ナガハグサ) はセトキシジムに感受性であり、また *F. rubra* と同属の *F. arundinacea* (オニウシノケグサ)、*F. pratensis* (ヒロハノウシノケグサ) は感受性種であることがわかった (Fig. 5)。とくに *F. rubra* と *F. myuros* は広葉植物と同等の強い耐性を示した。同じイネ科植物に属しながら広葉植物と同等の強い耐性を示したことは注目すべきことと思われる。また同じ属内においても大きな感受性差を示したことは大変興味深い。スズメノカタビラについては、そのカルスに対するアロキシジムの作用を報告している¹¹⁾。スズメノカタビラから誘導したカルスは他のアロキシジムに感受性のイネ科植物より誘導したカルスと同様にアロキシジムに高い感受性差を示した。このことからスズメノカタビラの耐性は植物体内への薬剤の取込みや体内での移行に基づいていることが考えられた。*Festuca* 属の場合もこれと同様の作用でセトキシジムに耐性を示すのかどうか検討した。感受性種として *F. arundinacea* (オニウシノケグサ)、耐性種として *F. rubra* を用い、おのおのより誘導したカルスのセトキシジムに対する作用を調べた結果、スズメノカタビラの場合と異なり明瞭な感受性差が認められた¹²⁾。この違いを調べるために、4-¹⁴C-セトキシジムの根からの取込みと代謝について検討した結果、いずれの場合も差は認められなかった¹³⁾。このことから *F. rubra* と *F. arundinacea* のセトキシジムに対

Table 10 Effects of sethoxydim and alloxydim-sodium on some grass weeds in post-emergence treatment.

Herbicide	kg/ha	<i>Digitaria adscendens</i>	<i>Avena fatua</i>	<i>Poa annua</i>	<i>Poa trivialis</i>	<i>Poa pratensis</i>	<i>Festuca rubra</i>
Sethoxydim	0.125	10	4	0	10	10	0
	0.25	10	7	0	10	10	0
	0.5	10	10	0	10	10	0
Alloxydim-sodium	0.25	3	2	0	10	10	0
	0.5	10	6	0	10	10	0
	1	10	9	0	10	10	0

Leaf stage—*D. adscendens*: 3–4 L, *A. fatua*: 2.5–3 L, *P. annua*: 2–2.5 L, *P. trivialis*: 3.5–t, *P. pratensis*: 2.5–3 L, *F. rubra*: 4–t (t: tillering stage).

Fig. 5 Fresh weight of shoots of seedlings of five fescue and three bluegrass species treated with various rates of sethoxydim.¹⁰⁾

△: red fescue (*F. rubra*), ×: rattail fescue (*F. myuros*), ⊙: hard fescue (*F. longifolia*), ●: meadow fescue (*F. pratensis*), ○: tall fescue (*F. arundinacea*), ▲: rough-stalked meadowgrass (*Poa trivialis*), ■: Kentucky bluegrass (*Poa pratensis*), □: annual bluegrass (*Poa annua*).

する感受性の違いは他の耐性機構によることが示唆された。セトキシジムに対する耐性の違いについてセイバンモロコシと大豆を用いた実験から、両者の代謝の違いを報告¹⁴⁾しているが、*Festuca* 属の場合はこれとは異なった作用機構で耐性に違いがあるのではないかと思われる。植物間の選択性の要因については、解毒機構、吸収と移行の差で多くの場合説明されているが、CMPTに対する小麦とメヒシバの感受性差はそれぞれが持つ生理的な違いによることを示唆する報告もある¹⁵⁾。また difenzoquat の野性エンバクと大麦の感受性差は吸収、移行、代謝の違いからは説明できないという報告¹⁶⁾もあり、もっと本質的な違いにより選択性が生じる可能性を示唆する例がある。

3. 作用機作

アロキシジム、セトキシジム両薬剤とも、作用特性、殺草徴候の類似性から作用機作は同じと考えられる。両薬剤とも、イネ科植物に散布されると、1～2日後にはその植物の生育は停止するが、その時点では外見上植物には何ら殺草徴候は観察されないで、一見した限りにおいては何ら影響を受けていないかにみられる。しかしエンバクを用いた実験で生長点部を縦断面に切断するとすでにその部分が褐変していることが観察され、さらに顕微鏡観察の結果、処理後12時間目で植物の生長点部

における分裂像は認められなかった¹⁷⁾。またセトキシジムのトウモロコシの根端部に対する影響についても同様な結果¹⁸⁾であり、両剤とも、まず細胞分裂の盛んな組織に作用することが考えられた。また一方、大豆から分離した細胞を使った実験から原形質膜の脂質構成に影響すること¹⁹⁾、さらに散布された葉に二次的な現象と推察しているがアントシアンの蓄積²⁰⁾等の報告もあり、生長点部の細胞分裂の停止については、今後さらに詳しい検討がなされねばならない。

おわりに

茎葉散布でイネ科雑草にのみ活性を示すという今までの除草剤にはまったくみられなかった特性を有するアロキシジム、セトキシジムの発現は、それまでイネ科雑草の防除に多大の労苦をしいられていた除草作業に一筋の光明を与えたことと思われる。しかもその防除が大変困難であった多年生雑草の問題も同時に解決できたことは作物栽培上きわめて意味のあることと思われる。さらにその選択性の大ききから散布時期の如何にかかわらず使用できることは、実際に用いる人たちにとって安全で使いやすい除草剤と思われる。今後とも、より高度な選択性を有する安全な除草剤が望まれるのはもちろんのこと、環境汚染による人畜に対する毒性の問題から、一層

低薬量で使用できる薬剤が切望されてきている。農薬開発に携わる者として今後ともより優れた、より安全な農薬を開発しなければならないことを痛感する次第である。

また一方、両薬剤の開発過程で発見されたイネ科植物内における感受性の違い等は今後詳しく研究することによって、新しい選択性除草剤を生み出すひとつの手掛かりになるかもしれないと思われる。

最後に本除草剤の開発に際し、適切なるご助言をいただいた宇都宮大学竹松教授にお礼を申し上げます。また本剤は代謝、残留、毒性、製剤等の多くの研究者の長年にわたる多大の努力によって上市することができたものであり、ここに心から感謝の意を表します。

引用文献

- 1) P. K. Pfeiffer: Proc. Br. Crop Prot. Conf. Weeds, p. 1077, 1968
- 2) J. Rola: Proc. Br. Crop Prot. Conf. Weeds, p. 1083, 1968
- 3) G. Gummeson: Proc. Br. Crop Prot. Conf. Weeds, p. 52, 1968
- 4) R. H. Goodwin & C. Taves: *Am. J. Bot.* **37**, 224 (1950)
- 5) B. M. Pollock, R. H. Goodwin & S. Greene: *Am. J. Bot.* **41**, 521 (1954)
- 6) I. Iwataki & Y. Hirono: "Advances in Pesticide Science," ed. by H. Geissbühler, Part 2, Pergamon Press, Oxford, p. 235, 1979
- 7) I. Iwataki, M. Shibuya & H. Ishikawa: "Pesticide Chemistry, Human Welfare and the Environment," ed. by J. Miyamoto, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, p. 151, 1983
- 8) H. Ishikawa, S. Yamada, H. Hosaka, T. Kawana, S. Okunuki & K. Kohara: *J. Pesticide Sci.* **10**, 187 (1985)
- 9) A. Smith & A. Hsiao: *Weed Res.* **23**, 253 (1983)
- 10) H. Hosaka, H. Inaba & H. Ishikawa: *Weed Sci.* **32**, 28 (1984)
- 11) 廣野好彦, 石川尚雄: 植物の化学調節 **16**, 137 (1981)
- 12) 未発表
- 13) 未発表
- 14) B. A. Swisher & F. T. Corbin: *Weed Sci.* **30**, 640 (1982)
- 15) 石塚皓造: 雑草研究 **28**, 229 (1983)
- 16) M. P. Sharma, W. H. Vanden Borm, H. A. Friese & D. K. Mcbeath: *Weed Sci.* **24**, 379 (1976)
- 17) H. Ishikawa, S. Okunui, T. Kawana & Y. Hirono: *J. Pesticide Sci.* **5**, 547 (1980)
- 18) H. Hosaka, H. Inaba, A. Satoh & H. Ishikawa: *Weed Sci.* **32**, 711 (1984)
- 19) K. K. Hatzios: Abstr. Weed Sci. Soc. Am. Meet., p. 117, 1982
- 20) 井貝敬太郎, 上園孝雄, 大田英明, 浜田虔二, 田中文隆: 雑草研究 **27**, 121 (1982)
- 21) H. Rupe & E. Hinterlach: *Chem. Ber.* **40**, 4764 (1907)
- 22) A. T. Nielsen & W. J. Houlihan: *Org. Reactions* **16**, 87 (1968)
- 23) G. P. Schiemenz, J. Becker & J. Stöckigt: *Chem. Ber.* **103**, 2077 (1970)
- 24) 佐脇幹夫: 有機合成化学 **39**, 408 (1981)