報 文

 $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -Tetrachloroalkane から誘導されるスルフィド類の
化学構造とイネいもち病防除効果*

千代丸 功**, 川田 晴 郷***, 杉山 弘 成**

**クミアイ化学工業(株)化学研究所

***クミアイ化学工業(株)生物科学研究所

(昭和54年5月17日受理)

Relationship between Chemical Structure of the Sulfides
Derived from $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -Tetrachloroalkane and
Controlling Effect against Rice Blast*

Isao CHIYOMARU, ** Seigo KAWADA*** and Hironari SUGIYAMA**

**Chemical Research Institute, Kumiai Chemical Indust. Co., Shizuoka 424, Japan

***Life Science Research Institute, Kumiai Chemical Indust. Co., Shizuoka 439, Japan

Trichloroalkylsulfides and dichloroalkenylsulfides having formula [I] and [II], respectively, were synthesized and tested for the controlling effect against rice blast (*Pyricularia oryzae* Cav.) in the greenhouse.

R : phenyl, substd. phenyl and $-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_2\text{CCl}_3$ R' : alkyl, phenyl, substd. phenyl, benzyl, substd. benzyl, phenethyl
and $-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH=CCl}_2$ $n : 1-4$

The result showed that [I] were ineffective, but [II] had elevated effect of controlling for rice blast, especially, R': 4-Cl, 4-CH₃ or 4-CH₃O-phenyl groups and $n : 2-4$. A most effective compound screened, was 4-chlorophenyl 7,7-dichloro-hepten-1-yl sulfide [III].

緒 言

エチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションにより得られる $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカンの α -位および

ω -位の塩素原子は、反応性に富んでおり¹⁾、各種の誘導体を合成することができる。これらの誘導体は、過去において農薬研究の対象になった化合物にない特異な化学構造を有しており、新農薬探索の対象化合物群として興味を持たれた。このことに鑑み、著者らは各種の系統の多数の誘導体を合成し、その化学構造と生物活性との関係について詳細に検討した。

本報では、[I] および [II] で示されるスルフィド誘

* $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -Tetrachloroalkane 誘導体の農薬への利用に関する研究 (第1報)

Studies on the Application of $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -Tetrachloroalkane Derivatives to the Pesticides (Part 1)

導体の化学構造とイネいもち病防除効果との関係について検討し、興味ある知見と有効な化合物を見いだすことができたので、これらの結果について報告する。

R: フェニル基, 置換フェニル基および
 $-CH_2(CH_2CH_2)_{n-1}CH_2CCl_3$

R': アルキル基, フェニル基, 置換フェニル基, ベンジル基, 置換ベンジル基, フェネチル基および
 $-CH_2(CH_2CH_2)_{n-1}CH=CCl_2$

n: 1~4 の整数

実験材料および方法

1. 供試菌株

イネいもち病菌は農林水産省農業技術研究所より分与された標準菌 P-2 を継代培養したものを用いた。

2. 供試イネの品種

愛知旭を用いた。

3. 供試化合物の合成

$\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -テトラクロロアルカンおよび α, α, ω -トリクロロアルケンは、浅原ら²⁾の方法に準じて合成した。

次に、[I] と [II] の代表例各1種の合成法について述べる。

1) [I] (R: $-CH_2CH_2CH_2CH_2CCl_3$) の合成³⁾

100 ml 容の反応フラスコに 1,1,1,5-テトラクロロペンタン 21.0 g (0.10 モル) をとり、室温でかきまぜながら硫化ナトリウム (9 水塩) 26.4 g (0.11 モル) のアルコール (60 ml) 溶液を加えた。反応液は黄変した。次に、8 時間加熱還流させた。冷後、反応液を氷水中に注ぎ、析出した油分をベンゼン 250 ml で抽出し、抽出液を水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。ベンゼンを留去し、残油を真空蒸留により精製し、bp. 162~4°C/0.35 mmHg の黄色液体 26.3 g を得た (収率 69.7%)。

2) [II] (R': , n=3) の合成⁴⁾

4-クロロチオフェノール 14.4 g (0.10 モル) を 100 ml のメタノールに溶かし、これにナトリウムメチラートの 28% メタノール溶液 19.3 g (0.10 モル) と 1,1,7-トリクロロヘプテン-(1) 20.2 g (0.10 モル) を加え、加熱還流下に 10 時間反応させた。反応液を減圧下に約半量にまで濃縮し、ベンゼン 150 ml で抽出し、水洗後無水硫酸ナトリウムで脱水した。ベンゼンを留去し、残油を真空蒸留により精製して bp. 135~40°C/0.008 mmHg

Table 1 Physical constants and analytical data of $S[CH_2(CH_2CH_2)_{n-1}CH_2CCl_3]_2$.

Compd. No.	n	bp (°C/mmHg)	n_D^{20}	M. Formula	M. Weight	Analysis (%) C	Found (Calcd.) H
1	2	203/5	1.3680	$C_{10}H_{16}Cl_6S$	381.022	31.28(31.52)	4.19(4.23)
2	3	190/1	1.3415	$C_{14}H_{24}Cl_6S$	437.129	38.69(38.47)	5.41(5.53)
3	4	185-7/0.5	1.3271	$C_{18}H_{32}Cl_6S$	493.238	43.82(43.85)	6.67(6.54)

Table 2 Physical constants and analytical data of $S[CH_2(CH_2CH_2)_{n-1}CH=CCl_2]_2$.

Compd. No.	n	bp (°C/mmHg)	n_D^{20}	M. Formula	M. Weight	Analysis (%) C	Found (Calcd.) H
4	1	92/1	1.5630	$C_6H_6Cl_4S$	251.991	28.52(28.56)	2.37(2.40)
5	2	147/1	1.5368	$C_{10}H_{14}Cl_4S$	308.099	38.90(38.98)	4.37(4.58)
6	3	186-7/1.5	1.5214	$C_{14}H_{22}Cl_4S$	364.207	46.30(46.17)	5.98(6.09)
7	4	168-9/0.8	1.5170	$C_{18}H_{30}Cl_4S$	420.316	51.49(51.44)	7.15(7.19)

Table 3 Physical constants and analytical data of $X-\text{C}_6\text{H}_4-S-CH_2(CH_2CH_2)_{n-1}CH_2CCl_3$.

Compd. No.	n	X	bp (°C/mmHg)	n_D^{20}	M. Formula	M. Weight	Analysis (%) C	Found (Calcd.) H
8	2	H	107/0.005	1.5670	$C_{11}H_{18}Cl_3S$	283.650	46.48(46.57)	4.41(4.62)
9	3	H	115-25/0.003	1.5579	$C_{13}H_{17}Cl_3S$	311.704	50.27(50.09)	5.41(5.50)
10	2	Cl	140-3/0.05	1.5792	$C_{11}H_{12}Cl_4S$	317.595	41.53(41.60)	3.92(3.81)
11	3	Cl	155-7/0.01	1.5660	$C_{13}H_{16}Cl_4S$	345.649	45.32(45.17)	4.50(4.66)

Table 4 Physical constants and analytical data of R-S-CH₂(CH₂CH₂)_{n-1}CH=CCl₂.

Compd. No.	R	n	bp (°C/mmHg)	n_D^{20}	M. Formula	M. Weight	Analysis(%) C	Found(Calcd.) H
12	CH ₃	1	77/20	1.5293	C ₄ H ₆ Cl ₂ S	157.063	30.50(30.59)	5.26(5.15)
13	CH ₃	2	102-8/15	1.5148	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ S	185.117	38.81(38.93)	5.37(5.44)
14	CH ₃	3	>170/0.01	1.5056	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ S	213.171	45.20(45.07)	6.58(6.62)
15	CH ₃	4	98-120/0.2	1.5009	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ S	241.225	49.57(49.79)	7.58(7.52)
16	iso-C ₃ H ₇	1	100/20	1.5079	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ S	185.117	38.90(38.93)	5.45(5.44)
17	iso-C ₃ H ₇	2	75-82/0.15	1.5020	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ S	213.175	45.13(45.07)	6.62(6.62)
18	iso-C ₃ H ₇	3	102-6/0.2	1.4975	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ S	241.225	49.71(49.79)	7.54(7.52)
19	iso-C ₃ H ₇	4	115-23/0.3	1.4938	C ₁₂ H ₂₂ Cl ₂ S	269.279	53.46(53.52)	8.12(8.23)
20	n-C ₄ H ₉	1	120-2/22	1.5070	C ₇ H ₁₂ Cl ₂ S	199.144	42.30(42.22)	6.61(6.67)
21	n-C ₄ H ₉	2	98-105/0.2	1.5017	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ S	227.199	47.52(47.58)	7.21(7.10)
22	n-C ₄ H ₉	3	103-9/0.1	1.4979	C ₁₁ H ₂₀ Cl ₂ S	255.253	51.64(51.76)	7.95(7.89)
23	n-C ₈ H ₁₇	2	128-35/0.09	1.4928	C ₁₃ H ₂₄ Cl ₂ S	283.296	55.31(55.12)	8.61(8.54)
24	n-C ₈ H ₁₇	3	132-35/0.05	1.4902	C ₁₅ H ₂₈ Cl ₂ S	311.350	58.01(57.86)	9.02(9.06)
25	C ₆ H ₅	1	128-38/5	1.5938	C ₉ H ₈ Cl ₂ S	207.125	46.56(46.39)	3.81(3.89)
26	C ₆ H ₅	2	114-20/0.2	1.5779	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ S	235.177	51.26(51.07)	5.08(5.14)
27	C ₆ H ₅	3	110-30/0.01	1.5624	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂ S	263.231	54.70(54.75)	6.27(6.13)
28	C ₆ H ₅	4	154-60/0.02	1.5520	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ S	291.285	57.62(57.73)	6.83(6.92)
29	4-Cl-C ₆ H ₄	1	106-15/0.007	1.6067	C ₉ H ₇ Cl ₃ S	241.568	39.81(39.77)	2.37(2.34)
30	4-Cl-C ₆ H ₄	2	125-32/0.006	1.5840	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₃ S	269.626	44.62(44.55)	4.47(4.49)
31	4-Cl-C ₆ H ₄	3	135-40/0.008	1.5789	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₃ S	297.680	48.39(48.42)	5.63(5.42)
32	4-Cl-C ₆ H ₄	4	>160/0.01	1.5592	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₃ S	325.734	51.56(51.62)	6.35(6.19)
33	4-Br-C ₆ H ₄	2	123-8/0.003	1.6027	C ₁₁ H ₁₁ BrCl ₂ S	326.171	40.81(40.50)	3.42(3.40)
34	4-Br-C ₆ H ₄	3	154-70/0.01	1.5851	C ₁₃ H ₁₅ BrCl ₂ S	354.225	44.01(44.08)	4.17(4.28)
35	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1	95-100/0.007	1.5850	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ S	233.161	51.62(51.51)	4.37(4.32)
36	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	2	118-21/0.005	1.5718	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ S	261.215	55.16(55.18)	5.31(5.40)
37	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3	137-43/0.01	1.5587	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ S	289.269	58.06(58.16)	6.24(6.27)
38	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4	>100/0.01	1.5480	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ S	317.323	60.42(60.56)	7.06(6.99)
39	2- <i>i</i> -C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	2	137-41/0.0013	1.5646	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ S	289.269	58.08(58.16)	6.29(6.27)
40	2- <i>i</i> -C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	3	144-8/0.009	1.5533	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ S	317.323	60.47(60.56)	6.91(6.99)
41	2- <i>i</i> -C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	4	158-64/0.01	1.5448	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₂ S	345.377	62.48(62.60)	7.68(7.59)
42	4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	2	138-46/0.007	1.5565	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ S	303.296	59.28(59.40)	6.71(6.65)
43	4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	3	150-60/0.02	1.5474	C ₁₇ H ₂₄ Cl ₂ S	331.351	61.56(61.62)	7.25(7.30)
44	4- <i>t</i> -C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	4	153-64/0.005	1.5411	C ₁₉ H ₂₈ Cl ₂ S	359.403	63.52(63.50)	7.72(7.85)
45	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2	140-50/0.005	1.5721	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ S	277.215	51.77(51.99)	5.13(5.09)
46	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	3	150-70/0.003	1.5610	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ S	305.269	55.13(55.08)	6.02(5.92)
47	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	2	>150/0.007	1.5743	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ S	292.189	45.29(45.22)	3.86(3.79)
48	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	3	>150/0.01	1.5723	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂ S	320.243	48.67(48.76)	4.90(4.72)
49	C ₆ H ₅ CH ₂	2	115-25/0.01	1.5652	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ S	261.216	55.26(55.18)	5.32(5.40)
50	C ₆ H ₅ CH ₂	3	145-7/0.03	1.5529 (29)	C ₁₄ H ₁₈ Cl ₂ S	289.270	58.30(58.13)	6.15(6.27)
51	C ₆ H ₅ CH ₂	4	143-7/0.003	1.5437	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ S	317.324	60.42(60.56)	7.07(6.99)
52	2-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	2	125-34/0.01	1.5769	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₃ S	295.661	48.92(48.75)	4.37(4.43)
53	2-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	3	145-50/0.007	1.5621	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₃ S	323.714	52.04(51.95)	5.23(5.29)
54	2-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	4	180-3/0.05	1.5533	C ₁₆ H ₂₁ Cl ₃ S	351.768	54.60(54.63)	5.92(6.02)
55	4-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	2	141-4/0.016	1.5749	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₃ S	295.661	48.70(48.75)	4.51(4.43)
56	4-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	3	150-63/0.007	1.5629	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₃ S	323.714	52.06(51.95)	5.17(5.29)
57	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	2	150-70/0.003	1.5850	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₄ S	330.106	43.61(43.66)	3.68(3.66)
58	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	3	180-97/0.005	1.5724	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₄ S	358.160	47.06(46.95)	4.42(4.50)
59	2-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	2	145-53/0.006	1.5653	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂ S	275.243	56.70(56.73)	5.82(5.86)
60	2-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	3	155-65/0.006	1.5547	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ S	303.297	59.57(59.40)	6.58(6.64)
61	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	2	124-8/0.015	1.5620	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂ S	275.243	56.71(56.73)	5.78(5.86)
62	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	3	145-8/0.015	1.5509	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ S	303.297	59.59(59.40)	6.58(6.64)
63	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CH ₂	2	150-9/0.005	1.5670	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂ OS	291.242	53.62(53.61)	5.40(5.34)
64	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CH ₂	3	164-72/0.008	1.5563	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ OS	319.296	56.37(56.42)	6.19(6.13)
65	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₂	2	>100/0.01	1.5663	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂ S	306.214	47.41(47.07)	4.09(4.28)
66	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CH ₂	3	>100/0.01	1.5571	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂ S	334.268	50.10(50.30)	5.40(5.12)
67	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	2	127-30/0.003	1.5596	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂ S	275.243	56.65(56.73)	5.80(5.86)
68	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	3	142-50/0.005	1.5552	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ S	303.297	59.52(59.40)	6.68(6.64)

の黄色液体 28.1 g を得た (収率 90.9%).

このようにして合成した化合物の一覧を Table 1~4 に示した.

4. 供試薬剤の調整

供試化合物は 1% アセトン溶液を基準液として用いるか (ペトリ皿法), 次に示す処方に従って 10% 水和剤とし, これを水で所定濃度に希釈して使用した. すなわち, 化合物 1 と次の組成 [エマルゲン 810 0.5%, デモール N 0.5%, クニライト 250 (ケイソウ土) 18.0%, カープレックス #80 (ホワイトカーボン) 6.0%, ジークライト (クレー) 75%] の粉末 9 とを混合, 粉砕した.

5. 効果の検定

1) ペトリ皿法によるいもち病菌孢子発芽抑制試験

内径 4.2 cm, 底面積 13.84 cm² のペトリ皿に, 検定薬剤の各濃度液を底部に均一に滴下し, 室温でアセトンを完全に蒸発させた後, 孢子の発芽促進のためホブキンス氏栄養液 (A 液: MgSO₄ 5 g, KH₂PO₄ 1 g を 1,000 ml の蒸留水に溶解, B 液: KNO₃ 2 g, シュークローズ 10 g を 900 ml の蒸留水に溶解, 使用直前に A:B=1:9 に混合した) 5 ml と いもち病菌孢子懸濁液 (200 倍顕微鏡 1 視野 15~20 個の孢子濃度) 1 ml を加えた. 28°C の孵卵器中に 24 時間静置後, 検鏡し, 孢子発芽抑制率 LD₉₀ (μg/cm²) を求めた.

2) ポット試験におけるいもち病予防効果試験

直径 9 cm の素焼鉢に 20 本植で栽培したイネ苗が 4~5 葉期に達した時に, ターンテーブル上でスプレーガン (0.5 kg/cm² の圧力) を用い, 所定濃度の薬液を 1 鉢当たり 30 ml 散布した. 対照薬剤としてプラスチン水和剤を用いた. 散布後, 一定の時間 (Table 5~9 の脚注に示した) をおいて, 200 倍顕微鏡 1 視野 25~30 個の孢子数に調製したいもち病菌孢子懸濁液を, 1 鉢当たり 5 ml を噴霧して接種した. 接種後, 25°C (飽和湿度) の温室に 24 時間, 次いで, 28~30°C (飽和湿度) の温室に 6 日間おいて, 病斑の形成を促進させた. 接種 7 日後に 1 鉢当たり 10 葉について病斑数を数えて次式により防除価を算出した. なお, 1 区 3 連で行ない平均値として求めた.

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}} \right) \times 100$$

防除価の表示

90% 以上 : A, 80~90% : B

60~80% : C, 60% 以下 : D

3) ポット試験におけるいもち病治療効果試験

直径 9 cm の素焼鉢に 20 本植で栽培したイネ苗が 4~5 葉期に達した時に 2) に準じて孢子懸濁液を噴霧接種

した. 接種後, 25~28°C の温室 (飽和湿度) に 24 時間または 48 時間おいた後に, 2) に準じて薬液を散布した. 散布後は 28~30°C の温室 (飽和湿度) におき接種から 7 日後に当たる時に, 1 鉢当たり 10 葉につき伸展型病斑と不活性型病斑* の数を数え, 次式により防除価

$$\text{防除価}(\%) = \frac{\text{不活性型病斑数}}{\text{伸展型病斑数} + \text{不活性型病斑数}} \times 100$$

を算出した. なお, 1 区 3 連で行ない, 防除価の表示方法も 2) に準じた.

実験結果および考察

1. 孢子発芽阻止力

[I] の R = -CH₂(CH₂CH₂)_{n-1}CH₂CCl₃ と [II] の R' = -CH₂(CH₂CH₂)_{n-1}CH=CCl₂ で示される対称型スルフィド体についてのみ実施したが, 前者ではまったく阻止力は認められず, 後者で, n=3, 4 の化合物が強い阻止力を示した (Table 5 の右欄). 孢子発芽阻止力の強いことが, ただちにイネ体を用いたポット試験あるいは圃場での防除効果につながるものでない例が多いが, 活性発現にはジクロロビニル基 (-CH=CCl₂) の存在が必要であることが示唆された.

2. 予防効果

孢子発芽阻止試験の結果と同様に, R のいかにかわらなく [I] のタイプの化合物はほとんど効果を示さなかった (Table 5, 6). 一方, [II] の系統の化合物は一般的に高い効果を示したが (Table 7, 8), R' がアルキル基の場合にある程度の効果を示したにもかかわらずイソプロピル基の場合は著しく劣った. 枝分れアルキル基の場合が本質的に劣る傾向にあるのか否か, 興味あることだが精査しなかった. ところが, R' がベンゼン環を含むグループである化合物の中には, 著しく効果の高い化合物が多く存在することがわかった. この場合の化学構造と効果との関係について考察してみると, 一般式

でその効果の順位は, m=0 の場合, X=Cl > CH₃ ≥ CH₃O > H ≥ NO₂, m=1 の場合, X=Cl > CH₃O ≥ CH₃ > H ≥ NO₂, m=2 の場合は X=H のものしか合成しなかったが, その m における効果の順位は m=0 > 2 > 1 であった. この中からとくに効果の高い 10 化合物を選び,

* イネ組織内へ菌糸が侵入後, 形成された病斑が薬剤の作用により拡大を停止し, 周辺に白~黄色の模様を形成, 孢子形成能を失い, 実害を与えなくなったもの.

Table 5 Fungicidal activities of $[\text{CCl}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_2]_2\text{S}$ and $[\text{CCl}_2=\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_2]_2\text{S}$ against rice blast.⁵⁻⁷⁾

Compd. No.	Disease control (%)				Inhibition of germination (LD ₉₀ µg/cm ²)
	Protective effect*		Therapeutic effect**		
	500 ppm	250 ppm	1000 ppm	500 ppm	
1	68.2	7.8	98.2	26.3	>14.5
2	28.9	—	14.6	—	>14.5
3	34.2	—	7.0	—	>14.5
4	42.6	—	64.3	—	7.25–14.5
5	99.3	99.6	99.1	94.6	14.5
6	97.0	100	94.2	97.8	0.25
7	77.9	58.1	74.2	47.1	1.0

* Sprayed 24 hrs. before inoculation.

** Sprayed 24 hrs. after inoculation.

Table 6 Controlling effect of

against rice blast.^{5,6)}

Compd. No.	X	n	Protective effect*	Therapeutic effect**
8	H	2	D	D
9	H	3	D	D
10	Cl	2	C	D
11	Cl	3	D	D

* Sprayed at 500 ppm 24 hrs. before inoculation.

** Sprayed at 1000 ppm 24 hrs. after inoculation.

Table 7 Controlling effect of $\text{R}-\text{S}-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}=\text{CCl}_2$ against rice blast.^{5,6)}

Compd. No.	R	Protective effect*				Therapeutic effect**			
		n				n			
		1	2	3	4	1	2	3	4
12-15	CH ₃	D	C	A	A	—	D	D	D
16-19	i-C ₃ H ₇	D	D	D	B	—	D	D	D
20-22	n-C ₄ H ₉	D	A	A	—	—	D	C	—
23-24	n-C ₈ H ₁₇	—	A	A	—	—	D	D	—

* Sprayed at 500 ppm 24 hrs. before inoculation.

** Sprayed at 1000 ppm 24 hrs. after inoculation.

Table 8 Controlling effect of

CH=CCl₂ against rice blast.^{5,6)}

Compd. No.	m	X _p	Protective effect*				Therapeutic effect**			
			n				n			
			1	2	3	4	1	2	3	4
25-28	0	H	D	D	A	A	D	—	B	A
29-32	0	4-Cl	D	A	A	A	—	C	B	D
33-34	0	4-Br	—	D	A	—	—	—	C	—
35-38	0	4-CH ₃	D	A	A	A	C	C	C	C
39-41	0	2-i-C ₃ H ₇	—	B	B	A	—	D	C	C
42-44	0	4-t-C ₄ H ₉	—	D	C	D	—	D	D	D
45-46	0	4-CH ₃ O	—	B	A	—	—	B	B	—
47-48	0	4-NO ₂	—	D	C	—	—	D	D	—
49-51	1	H	—	D	B	A	—	—	C	D
52-54	1	2-Cl	—	B	A	A	—	D	D	D
55-56	1	4-Cl	—	A	A	—	—	D	C	—
57-58	1	2,4-Cl ₂	—	B	B	—	—	D	D	—
59-60	1	2-CH ₃	—	D	B	—	—	D	D	—
61-62	1	4-CH ₃	—	B	A	—	—	D	D	—
63-64	1	4-CH ₃ O	—	B	B	—	—	D	D	—
65-66	1	4-NO ₂	—	D	D	—	—	—	—	—
67-68	2	H	—	A	A	—	—	D	B	—
69***			—	—	D	—	—	—	D	—

* Sprayed at 250 ppm 24 hr. before inoculation.

** Sprayed at 500 ppm 24 hrs. after inoculation.

3. 治療効果

予防効果試験の結果と同様の傾向を示したが、[I] の

さらに低濃度における試験を行なった。その結果、フェニルフィド体 ($m=0$) の効果が高く、ベンゼン環上の置換基としては Cl, CH₃, CH₃O がすぐれていた。かくして化合物 31 ($\text{X}=\text{Cl}$, $m=0$) が最も効果の高い化合物として選抜された (Table 9)。

Table 9 Protective effect of

Compd. No.	X	m	Concentration (ppm)*	Disease control (%)
27	H	0	125	96.6
			62.5	85.9
			31.3	83.9
31	Cl	0	125	100
			62.5	100
			31.3	97.5
37	CH ₃	0	125	94.0
			62.5	92.5
			31.3	87.3
46	CH ₃ O	0	125	99.3
			62.5	99.1
			31.3	77.6
48	NO ₂	0	125	65.5
			62.5	73.6
			31.3	64.8
50	H	1	125	73.4
			62.5	25.1
			31.3	27.8
56	Cl	1	125	87.2
			62.5	81.6
			31.3	53.9
62	CH ₃	1	125	94.2
			62.5	85.1
			31.3	31.3
64	CH ₃ O	1	125	83.4
			62.5	87.4
			31.3	33.1
68	H	2	125	95.1
			62.5	70.7
			31.3	59.8
Blastin			125	87.1
			62.5	89.2
			31.3	81.7

* Sprayed 72 hrs. before inoculation.

タイプの化合物でも R' がアルキル基の場合はまったく効果を示さなかった (Table 7). 一方, R' がベンゼン環を含むグループの場合でも, 概して, 予防効果にくらべて治療効果はやや劣るものと考えられたが, この場合も化合物 31 が比較的高い治療効果を示した (Table 8, 10).

このようにポット試験においてもジクロロビニル基が効果発現に必須であり, X については塩素原子のような疎水性の大きな置換基が, ニトロ基, 水素原子等の疎水性の小さな置換基にくらべて効果が大きいことがわかった. このことから有効化合物の作用機序を推察すると,

① R'-S- の部分が作用点への侵透あるいは作用点での親

Table 10 Therapeutic effect of

Compd. No.	X	m	Concentration (ppm)*	Disease control (%)
27	H	0	500	85.4
			250	49.9
			125	0
31	Cl	0	500	95.6
			250	90.9
			125	87.1
37	CH ₃	0	500	93.1
			250	80.1
			125	54.9
56	Cl	1	500	94.0
			250	81.6
			125	50.8
68	H	2	500	86.9
			250	44.1
			125	13.1
Blasticidin S			10	98.8

* Sprayed 48 hrs. after inoculation.

和性に関与し, ② -CH=CCl₂ の部位が作用点での酵素活性を阻害する等毒性基として働いているものと考えられる. このことの一つの傍証として, 化合物 31 の酸素

同族体である化合物 69 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CCl}_2$ が

まったく効果を示さなかったことが挙げられる (Table 8). すなわち, 化合物 69 は化合物 31 に比し, その疎水性が小さいために作用点に到達できないために効果を示さないものと考えられる.

要 約

α, α, ω -テトラクロロアルカンおよび α, α, ω -トリクロロアルケンの ω -位の塩素原子を置換して合成した各種のスルフィド体 ([I] および [II]) の化学構造とイネいもち病防除効果との関係について検討した.

その結果, [I] のタイプの化合物はほとんど効果を示さず, [II] の系統の化合物の中に高い防除効果を示すものが多数見いだされた. [II] でも R' がアルキル基の場合は, とくに治療効果が低く, ベンゼン環を含むスルフィド体が有効であり, 中でも R' が 4-クロロフェニル基, 4-メチルフェニル基および 4-メトキシフェニル基の場合が高い効果を示した.

予防, 治療効果とも高い化合物として, 4-クロロフェニル, 7,7-ジクロロヘプテン-1-イル スルフィド [III] が選抜された.

引用文献

- 1) A. N. Nesmeyanov, Sh. A. Karapetyan & R. Kh. Freidlia: *Dokl. Akad. Nauk. USSR* **109**, 791 (1956)
- 2) 浅原照三・高木行雄: 工化誌 **62**, 935 (1959)
- 3) A. N. Nesmeyanov, L. I. Zukharkin & R. G. Petrov: *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.* 253 (1954)
- 4) 特公昭 49-6289
- 5) 山本久彰・千代丸功・高橋善郎・角日出生・川田晴郷: 日植病報 **38**, 205 (1972) (講演要旨)
- 6) 千代丸功・藤森邦彦・川田晴郷・杉山弘成: 有機合成化学総合研究発表講演会要旨集 p. 111, 1978
- 7) 特公昭 42-25427, 特公昭 43-3897