新アミン誘導体の化学構造とその植物生理活性について

白川憲夫, 竹内正毅, 村上 泰, 富樫邦彦
(中外製薬株式会社総合研究所)

昭和 43 年 6 月 10 日 受 理

Relationship between Chemical Structure of New Amine Derivatives and Plant Physiological Activity

By Norio SHIRAKAWA, Masaki TAKEUCHI, Yasushi MURAKAMI and Kunihiro TOGASHI
Research Laboratory, Chūgai Pharmaceutical Co., Ltd., Toshima-ku, Tokyo

This study was conducted to obtain some informations on the relationship between chemical structures of some new types of amine derivative such as N-haloalkyl-benzylamine, N-alkyl-benzylamine, N-phenoxyalkyl-2-halogenopropylamine and N-phenylthioalkyl-2-halogenopropylamine and their plant physiological activities.

(1) In these amine derivatives, HCl salts of N-phenoxyalkyl-2-halogenopropylamine derivatives showed the highest activity for the tested plants. They were found to be more effective when they had one chlorine in the 4 position of benzene ring and the number of methylene group linked to 2-chloropropylamine was 2, 5 or 6.

(2) The chlorosis activity specific to these compounds was the most remarkable when they had both of phenyl and 2-halogenopropylamine groups in their structure.

(3) Atom linked to benzene ring had important influence on activity. Descending order of activity was as follows: $O > C > S$.

(4) These compounds had lower acute toxicity to fish than sodium pentachlorophenoxide and lower mobility in soil.

(5) These compounds were much stable to ultraviolet rays.

(Received June 10, 1968)

緒 言

N-ハロアルキル-ベンジルアミン, あるいは N-アルキル-ベンジルアミン誘導体の作用性については, 抗アドレナリン作用のあることが知られている⁽¹⁾.

筆者らは, これらの関連化合物またはその酸塩類が植物に対し特徴ある生理作用を示すことから, その化学構造と生理活性を比較検討してきたところ, N-フェノキシアルキル-2-ヒドロキシプロピルアミン誘導体, またはその塩をハロゲン化剤でハロゲン化することにより, きわめて特異的に活性の高まることを認めた.

本化合物の一般的な物理化学的性質は, 水に不溶で, アルコール, アセトン, ペンゼン, キシロールなどに難溶であり, そのハロゲン化水素酸塩は水, アルコール, アセトンなどに可溶, ペンゼン, キシロールなどに不溶である. またピクリン酸塩はアルコール, ペンゼン, ア

セトンなどに難溶で水に不溶である.

一方, 本化合物の作用特性の 1 つを示す特異的な現象としては, クロロシス (白化) 作用にともなう植物茎葉部の枯死過程があり, その症状は ATA (3-amino-1, 2, 4-triazole)⁽²⁾ に類似している. このような作用は茎葉部処理で顕著であるが, 土壌に処理した場合でも徐々に地上部まで移行し, 植物体をクロロシス化, 枯死させる作用が認められる.

筆者らは, このような特徴ある新アミン化合物誘導体の化学構造と植物生理活性について若干の検討をこころみしたが, ここにこれまで得られた結果を報告する.

なお本化合物の魚毒性, 紫外線に対する安定性および土壌移動性についても検討を行なったので, あわせて報告したい.

実験方法

1. 供試薬剤およびその合成法

一級または二級のアルコールアミンとトルエンとを混合し、これに 1/3 モルの置換基を有する、または有しないベンジルハライドを滴下し、120°C で 4~5 時間攪拌する。終了後反応生成物をクロロホルム層に移し、チオニルハライドでハロゲン化する。

置換基を有する、または有しないフェノール 1 モルと 1.5 モルのアルキレンジプロマイドとを混合し、これを 105~110°C に加熱攪拌しながらフェノールと同モルの苛性ソーダ水溶液を滴下する。滴下終了後 5 時間加熱攪拌し油層を減圧蒸留してフェノキシ (置換) アルキレンジプロマイドを得る。

1) の合成法で、ベンジルハライドの代わりにフェノキシ (置換) アルキレンジプロマイドを滴下することにより目的の化合物を得る。

1) の合成法でベンジルハライドの代わりにフェニールチオ (置換) アルキレンジプロマイドを滴下することにより目的の化合物を得る。

1)~4) の化合物中 X, R₁, R₂, Y, n については後記実験結果第 1~4 表に示してある。また本文中に示されている新アミン誘導体のうち、特徴ある植物生理活性を認めた物質については、その代表化合物の融点、分析値を第 10 表にまとめてある。

2. 供試薬剤の活性度測定方法

1) 殺草力：供試した植物はキュウリ (品種：ときわ)、リョクトウ (緑豆)、栽培ヒエおよびメヒシパで温室内にて内径 10 cm のスヤキ鉢に播種し、草丈 5~10 cm まで管理育成した。これに各薬剤の水溶液または界面活性剤 (ノニポール 120) を添加し、乳剤とした薬液を 1000 ppmw の濃度で均一に茎葉部に散布し、温室内

にて管理した。調査は薬剤処理後、作用発現症状の観察をつづけ、20 日目に地上部の植物体を切りとり、その生体重量を測定した。

2) クロロシス作用の測定：供試植物は前述の植物のほかコマツナ (品種：福葉) を加えた。方法は径 9 cm のガラスシャーレに濾紙を敷き、所定濃度の薬液を 20 ml 加え検定植物種子を入れたのちガラス恒温器 (平均 25°C) にて 7 日間発芽生育させた。クロロシス作用は肉眼で観察した。

3) 魚毒性の検定方法：所定濃度の薬液を 15 l 容 (19×39×25 cm³) のガラス水槽に 10 l 入れ、これにヒメダカを 10 尾ずつ入れ、経時的に死魚の数を数えてゆき TLm 値を求めた⁽³⁾。なお対照薬剤としては sodium pentachlorophenoxide を使用した。

4) 紫外線に対する安定性検定方法：内径 9 cm のガラスシャーレに所定濃度の薬液を 20 ml 入れ、殺菌ランプ (東芝 GL-15, 30 W) を高さ 30 cm のところから 24 時間照射⁽⁴⁾後、直ちに発芽試験を行ない結果を調べた。

5) 土壌中での移動性検定方法：荒井らの方法による土壌移動程度測定装置⁽⁵⁾により検討した。

実験結果

1. N-ハロアルキル-ベンジルアミン誘導体の化学構造と植物生理活性

実験結果は第 1 表に示した。

第 1 表の結果から明らかなように本系統のアミン誘導体は、X がハロゲン基またはニトロ基の場合に強力な活性を示すのを認めた。すなわち、1) X が 1 個で R₁ が水素、R₂ が 2-ハロゲンプロピル基の場合では X が 4-クロロ、4-ニトロ基置換の化合物はいずれの植物に対しても顕著な活性を示し、植物体はクロロシス化後枯死した。また X が 3-クロロ、3-フッソ、4-フッソ基のものはキュウリ、リョクトウに対しかかなりの活性を示した。2) X が 2 個で R₁ が水素、R₂ が 2-ハロゲンプロピル基の場合、X が 2,4-ジクロロ、3,4-ジクロロ基の化合物では、いずれの植物に対しても全く活性を示さなかったが、X が 3,4-ジクロロ基で R₁ がエチル基、R₂ が CH₂CH₂Cl の構造のものではキュウリ、リョクトウに対して高い活性を認めた。3) X がメチル基、もしくは 2-クロロ基の場合は著しく活性が低い。4) ベンゼン核に置換基がなく R₁ が水素、R₂ が CH₂CH₂Cl ではリョクトウのみに対し強力な活性作用を認めた。5) その他の化合物では

第 1 表 N-ハロアルキル-ベンジルアミン誘導体の化学構造と植物生理活性

番号	X	R ₁	R ₂	Y	活性度 (指数)		
					キュウリ	リョクトウ	ヒエ
*	PCP-Na	—	—	—	5	5	4
*	ATA	—	—	—	5	5	4
1	—	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	0	0	0
2	2-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	1	0	1
3	3-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	5	3	1
4	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	5	5	4
5	2,4-di-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	0	0	0
6	3,4-di-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	0	0	0
7	4-CH ₃	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	0	0	0
8	4-NO ₂	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	5	5	3
9	2-OH, 3,5-di-Br	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	0	0	0
10	3-F	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	3	3	1
11	4-F	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Cl	3	3	1
12	—	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	Cl	0	5	0
13	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	Cl	2	3	0
14	2-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	Cl	0	0	0
15	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	Cl	0	0	0
16	2-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Br	0	0	0
17	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Br	5	5	1
18	3,4-di-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	Br	0	0	0
19	2-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Cl	0	0	0
20	4-Cl	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Cl	0	0	0
21	—	Ethyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	0	0	0
22	2-Cl	Ethyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	0	0	0
23	3,4-di-Cl	Ethyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	5	3	0
24	4-Cl	Ethyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Br	1	1	0
25	—	Methyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	0	0	0
26	2-Cl	Methyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	0	0	0
27	4-Cl	Methyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	0	0	0
28	4-Cl	Methyl	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	Br	0	0	0

注 1) 表中 X, R₁, R₂, Y は $\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array} \end{array} \cdot \text{HY}$ である。

- 2) 処理量は, 1000 ppm 濃度を 1000 g/10 a の割合で茎葉散布した。
 3) 供試植物はキュウリ 20 本, リョクトウ 20 本, ヒエ 80 本で調査は全個体について行なった。
 4) 化合物の活性度 (作用力) は, 生体重量を指数で表わす方法により示してある。すなわち無処理に対し生体重量の比が
 0~20% の場合 5 21~40% の場合 4 41~60% の場合 3
 61~80% の場合 2 81~95% の場合 1 95~100% の場合 0 となっている。
 5) * 対照薬剤, PCP-Na (sodium pentachlorophenoxide), ATA (3-amino-1,2,4-triazole)

活性は全く認められなかった。

2. N-アルキル-ベンジルアミン誘導体の化学構造と植物生理活性

前述の N-ハロアルキル-ベンジルアミン誘導体の R₂ はハロプロピル基およびハロエチル基であったが, n-プロピル基, イソプロピル基, n-ブチル基, イソブチル基, tert-ブチル基およびアシル基を置換した場合における植物生理活性の変化を確かめ, その結果を第 2 表に示した。

第 2 表 N-アルキル-ベンジルアミン誘導体の化学構造と植物生理活性

番号	X	R	活性度 (指数)		
			キュウリ	リョクトウ	ヒエ
*	PCP-Na	—	5	5	4
*	ATA	—	5	5	4
29	—	n-propyl	0	0	0
30	—	isopropyl	0	0	0
31	4-Cl	isopropyl	0	0	0
32	—	n-butyl	0	0	0
33	2-Cl	n-butyl	0	0	0
34	4-Cl	n-butyl	0	0	0
35	3,4-di-Cl	n-butyl	0	0	0
36	2-Cl	tert-butyl	5	0	0
37	4-Cl	tert-butyl	0	0	0
38	—	isobutyl	0	0	0
39	—	allyl	0	0	0
40	2-Cl	allyl	0	0	0
41	4-Cl	allyl	0	0	0

注 1) 表中 X, R は $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NHR} \end{array} \cdot \text{HCl}$ である

- 2) * 対照薬剤
 3) その他は第 1 表と同じ。

第 2 表の結果から, N-アルキル-ベンジルアミン誘導体の場合は, 供試化合物のうち X が 2-クロロ基, R が tert-ブチル基のときキュウリに強い活性が認められたほかは全く活性を認めなかった。

3. N-フェノキシアルキル-2-ハロゲノプロピルアミン誘導体の化学構造と植物生理活性

植物ホルモンとして強力な活性を示す 2,4-ジクロロフェノキシ系のうち Cl₂C₆H₃O(CH₂)_nCONH₂ のときは n の数によって活性あるい

は不活性となり, また $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ は $n=1\sim 6$ すべてに活性が認められている. さらにフェノキシ酢酸のベンゼン核への置換基の位置は, その活性の重要な要素の 1 つであるといわれている⁽⁶⁾. これらの事実から,

第 3 表 N-フェノキシ-アルキル-2-ハロゲンプロピルアミン誘導体の化学構造と植物生理活性

番号	X	n	活性度 (指数)		
			キュウリ	リョクトウ	ヒエ
*	2,4-D	—	5	5	3
*	ATA	—	5	5	4
42	2-Cl	2	0	0	0
43	3-Cl	2	5	5	1
44	4-Cl	2	5	5	3
45	2,4-di-Cl	2	5	5	2
46	2,6-di-Cl	2	1	0	1
47	2,4,5-tri-Cl	2	5	5	2
48	2,4,6-tri-Cl	2	3	1	0
49	2,3,4,6-tetra-Cl	2	4	2	2
50	2,3,4,5,6-penta-Cl	2	3	2	2
51	—	2	5	5	2
52	2-CH ₃	2	1	1	0
53	3-CH ₃	2	1	0	0
54	4-CH ₃	2	5	5	1
55	2,4-di-CH ₃	2	4	2	2
56	3,5-di-CH ₃	2	0	0	0
57	3,4-di-CH ₃	2	0	0	0
58	3-CH ₃ , 4-Cl	2	3	0	1
59	2,4-di-Cl, 6-CH ₃	2	3	0	1
60	2-Br	2	1	0	0
61	3-Br	2	5	5	2
62	4-Br	2	5	5	3
63	2-OCH ₃	2	2	1	1
64	4-OCH ₃	2	4	2	1
65	3-Cl	3	5	5	1
66	4-Cl	3	5	5	2
67	2-Cl	4	0	0	0
68	4-Cl	4	5	5	4
69	4-Cl	5	5	5	3
70	4-Cl	6	5	5	3
71	4-Cl	10	5	5	2
72	4-I	2	5	5	3
73	2-NO ₂	3	1	1	0
74	4-NO ₂	3	1	5	0
75	4-Br	2,	5	5	4
		Br -CH ₂ CHCH ₃ ·HBr			

注 1) 表中 X, n は

2) * 対照薬剤, 2,4-D(2,4-dichlorophenoxyacetic acid)

3) その他は第 1 表と同じ.

筆者らは合成した N-フェノキシアルキル-2-ハロゲンプロピルアミン誘導体について, 化学構造と生理活性との関係を検討した. その結果は第 3 表に示してある.

第 3 表の結果から明らかなように, N-フェノキシアルキル-2-ハロゲンプロピルアミン誘導体では, 活性のある一連の化合物を見出した. このときにおける活性作用はフェノキシ酢酸系化合物とは全く異なり, 特徴あるクロロシス作用を示した. すなわち, 1) X が 1 個で $n=2$ の場合は, X が 4 位置換で最も活性が強く, その順位はクロロ>ブロム基>メチル基>メトキシ基であった. ついで活性の高いものは 3 位にクロロまたはブロム基が置換された場合であった. 2 位に置換基が入った場合はクロロ, ブロム, メチル, メトキシのいずれの置換基であってもその活性は著しく低下した. 2) X が 2 個以上で $n=2$ の場合は X がクロロもしくはメチル基で 2,4 位に置換したときには 1) について活性が高かった. この際クロロ基の場合は 2,4 位のほかに 3 位, 6 位にもクロロ基がさらに入ると活性は低下した. なお X がメチル基で 3,4 位および 3,5 位置換では全く活性を認めなかった. 3) n の数を 3 以上にし, X が 4-クロロ基の場合は $n=3$ および 10 のとき栽培ヒエのみに対し活性が低下する傾向を認めた. 4) さらに $n=2$ について X がブロム基で, 側鎖の 2-クロロ-プロピルアミノ基を 2-ブロム-プロピルアミノ基とし活性を調べた結果では, ほとんど同じ活性力価が認められた.

4. N-フェニルチオアルキル-2-ハロゲンプロピルアミン誘導体の化学構造と植物生理活性

フェノキシ酢酸の側鎖の基部の酸素をイオウにしたチオグリコール酸系化合物は, 環をクロロその他で置換するとオーキシシン作用が高まるといわれる⁽⁷⁻⁹⁾. そこで筆者らは, 前記のフェノキシアルキル type の化合物 2,3

第 4 表 N-フェニルチオアルキル-2-クロロプロピルアミン誘導体の植物生理活性

番号	X	n	活性度 (指数)		
			キュウリ	リョクトウ	ヒエ
76	4-Cl	3	5	5	2
77	—	3	0	0	0
78	4-Cl	3	0	0	0
79	4-NO ₂	3	5	4	2

注 1) 表中 X, n は

2) その他は第 1 表と同じ.

をさらにフェニルチオアルキル type としてその活性を検討した。その結果については第 4 表に示した。

第 4 表の結果から明らかなように、フェニルチオアルキル type でも X が 4-クロロ基で $n=2$ の場合、または X が 4-ニトロ基で $n=3$ のときかなり活性が高いことを認めた。しかし、一般にフェノキシアルキル type の化合物に比べると、その活性はやや低いようであった。

5. その他の関連アミン化合物の植物生理活性

以上の実験結果から、筆者らの合成したアミン誘導体の作用性は、主として 2-ハロゲノプロピルアミノ基に起因するものか、あるいはこれと環とが結合した構造でのみ活性を示すのかを検討するため第 5 表のごとき化合物を合成しその活性を検討した。なお、あわせて N-フ

ェノキシアルキル-2-ハロゲノプロピルアミン誘導体の構造式中 2-ハロゲノプロピル基を変えた場合、および 2, 3 の関連化合物の活性についても検討した。その結果は第 5 表に示した。

第 5 表の結果から明らかなように、環が除かれれば活性は全く消失した。また 2-ハロゲノプロピル基を 1,1-ジメチル-2-クロロエチル基または 1,1-クロロメチルエチル基に変えた場合は、表に示したようにキュウリ、リョクトウに対してのみ強い活性を認めたが、ヒエについては 2-ハロゲノプロピル基に比べて活性は低いようであった。その他の化合物の活性は著しく低かった。

6. 新アミン誘導体の植物生理活性の比較

以上、1~5 によって得られたアミン誘導体のうち、とくに活性が認められた化合物を選び、詳細にその活性

を比較するため、シャーレ内でクロロシス発現の程度およびメヒシバ殺草力を調べた。その結果は第 6 表に示した。

第 6 表の結果から、1) N-ハロアルキル-ベンジルアミン誘導体では、クロロシス発現作用において X が 4-クロロ基のほうが 4-ニトロ基より強力であったが、メヒシバ殺草力はほぼ同じであった。2) N-フェノキシアルキル-2-ハロゲノプロピルアミン誘導体では、 n の数によって活性が異なり、X が 4-クロロ基で n が 2, 5, 6 の場合、強いクロロシス作用と殺草力を示し、その程度は供試化合物のうちでは最強であった。 n が 3, 4, 10 の場合、クロロシス作用は強いが殺草力は弱かった。また X が 4-ブロム基で R_1 が水素、 R_2 が 2-クロロプロピル基あるいは 2-ブロムプロピル基の場合、クロロシス作用は X が 4-クロロ基に比べて低いが、殺草力においては同程度であった。3) さら

第 5 表 その他のアミン誘導体の植物生理活性

番 号	化 合 物	活 性 度 (指数)		
		キュウリ	リョクトウ	ヒエ
*	PCP-Na	5	5	4
*	2, 4-D	5	5	4
80	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$	0	0	0
81	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$	0	0	0
82	$\cdot 2\text{HCl}$	0	0	0
83	$\cdot 2\text{HCl}$	0	0	0
84	$\cdot \text{HCl}$	0	0	0
85	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	0	0	0
86	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$	0	0	0
87	$\cdot 2\text{HCl}$	0	0	0
88	$\cdot \text{HCl}$	2	2	0
89	$\cdot \text{HCl}$	4	5	2
90	$\cdot \text{HCl}$	5	5	2
91	$\cdot \text{HCl}$	1	0	1
92	$\cdot \text{HCl}$	0	0	0

注) 実験条件は第 1 表と同じ。

第6表 植物生理活性の認められた新アミン誘導体の効力の比較

番 号	化 合 物	発芽試験によるクロロシス活性の比較				メヒシバ制御力			
		キュウリ	リョクトウ	ヒ	エ	コマツナ	生体重量 (g)	残存本数 (本)	生体重量 (g)
—	対照 (無処理区)	0	0	0	0		14.0	1800	162
*	PCP-Na	0	0	0	0		7.0	660	51
*	ATA	3	5	3.5	2		13.2	500	23
*	2, 4-D	0	0	0	0		7.5	1300	110
4		3.5	3.5	2		2.5	14.4	510	32
8		0.5	0.5	1		2	13.1	830	44
51		2	3.5	2.5		3.5	14.2	860	58
44		3.5	4.5	4.5		4.5	12.2	0	0
66		2.5	4.5	4.5		4.5	14.1	260	12
68		2.5	5	4.5		4.5	13.2	300	7
69		3	3.5	4.5		5	13.1	0	0
70		2.5	5	4.5		5	11.4	0	0
71		2.5	2.5	2.5		4.5	9.6	650	37
90		2	2.5	2.5		4.5	12.7	410	12
62		2	3	2.5		3.5	14.5	0	0
75		2.5	3	2.5		2	11.7	0	0
61		1	2	1.5		3	13.8	450	20
72		2.5	2.5	2.5		5	14.0	350	9
76		0	1	0		2	14.2	530	35
79		0	0.5	0.5		2	14.8	1600	90

注 1) クロロシス活性の調査は、全く認められないものを0とし、

植物体の 1/5 に症状を認めた場合 1

" 2/5

" 3/5

" 4/5

" 5/5

方法は肉眼によ

測定方法は肉眼による観察で行なった（処理濃度は 1000 ppmw）

2) 供試植物数はキュウリ 20, リョクトウ 20, ヒエ 40, コマツナ 40 個体で, 調査は全個体について行ない, その平均値を求めた。

3) 生体重量は供試植物の合計量で示した.

4) 実験時のメヒシバの stage は 3 ~ 4 葉期であった。散布薬量は、所定濃度の薬液を有効成分が 1000g/10a となるよう処理した。

調査は処理後 20 日目に行なった。

にN-フェニルチオアルキル-2-ハロゲンプロピルアミン誘導体ではクロロシス作用、メヒシバ殺草力ともにフェノキシアルキル type に比べてかなり弱かったが、その作用発現症状は全く同じであった。

7. 新アミン誘導体の魚毒性および紫外線に対する安定性ならびに土壤中移動性

実験結果は第7～9表に示した.

まず魚毒性は第7表から明らかなように、対照薬剤の

第 7 表 新アミン誘導体の毒性について

化 合 物	24時 間後	48時 間後	72時 間後
PCP-Na*	0.66	0.56	0.56
<chem>Clc1ccc(cc1)CNCC(Cl)CC</chem>	8.65	4.25	3.95
<chem>Clc1ccc(cc1)OCCNCC(Cl)CC</chem>	3.00	1.78	1.42
<chem>BrCc1ccc(cc1)OCCNCC(Br)CC</chem>	3.50	1.84	1.17
<chem>BrCc1ccc(cc1)OCCNCC(Cl)CC</chem>	6.20	1.95	1.37

- 注 1) 供試魚: ヒメダカ, 平均体重 0.2 g, 体長 2.7 cm.
 2) 表中の数字は, ダー ドロフ法により各薬剤濃度における生存率を 24, 48, 72 時間目に調査し, 片対数グラフによる直線の補間法で TLM 値 (ppmw) を求めた結果を示した.
 3) 実験中の水温: 22~23℃.
 4) * 対照薬剤.

PCP-Na よりも低い, また紫外線に対する安定性も第 8 表の結果からきわめて高いようである. なお陽光下においても同程度の安定性を確認している (未発表). さらに土壤中での移動程度は第 9 表の結果からみて水田条件下では対照薬剤の PCP-Na と同程度と判断される.

考 察

新しい type の植物生理活性を示すアミン誘導体 N-ハロアルキル-ベンジルアミン誘導体, N-アルキル-ベンジルアミン誘導体, N-フェノキシアルキル-2-ハロゲノプロピルアミン誘導体, および N-フェニルチオアルキル-2-ハロゲノプロピルアミン誘導体について, その化学構造と植物生理活性との関係を検討した. その結果,

(1) 上記 4 種誘導体のうち N-アルキル-ベンジルアミン誘導体以外は, 供試植物に対して特異的な生理活性

第 8 表 紫外線に対する安定性

濃 度 (ppmw)	<chem>Clc1ccc(cc1)CNCC(Cl)CC</chem>								PCP-Na*							
	無 処 理				紫 外 線 処 理				無 処 理				紫 外 線 処 理			
	キ ュ ウ リ		リ ョ ク ト ウ		キ ュ ウ リ		リ ョ ク ト ウ		キ ュ ウ リ		リ ョ ク ト ウ		キ ュ ウ リ		リ ョ ク ト ウ	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
	0	100	1.3	100	3.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	100	1.3	100	3.0	100	1.1	100	2.6	100	0.6	100	2.5	100	1.0	90	2.0
25	100	1.0	100	3.6	100	0.8	100	2.5	90	0.3	60	1.2	100	0.9	100	2.7
50	90	1.0	100	3.2	100	0.9	100	2.9	80	0.4	20	0.2	90	1.1	100	2.3
100	100	1.1	90	2.4	100	1.1	100	2.8	0	0	0	0	100	1.0	100	2.9
250	100	1.2	100	2.5	90	1.0	100	2.1	0	0	0	0	100	0.5	80	1.8

- 注 1) 供試植物数: キュウリ 10 粒, リョクトウ 10 粒, 調査は全個体について行なった.
 2) a: 発芽率 (%), b: 生体重量 (g), * 対照薬剤.
 3) N-フェノキシアルキル-2-ハロゲノプロピルアミン塩酸塩においても同様の結果を得ている.

第 9 表 新アミン誘導体の土壤中移動性

土壌表面よりの 距離 (深さ cm)	PCP-Na*(750g/10a)			MCP-Na*(150g/10a)			CCBA (3kg/10a)			BBFA (3kg/10a)		
	イ	ネ	キュウリ	イ	ネ	キュウリ	イ	ネ	キュウリ	イ	ネ	キュウリ
0~1		0	0		0	0	(45)	(22)		(55)	(0)	
1~2		7	31		0	0	91	94		83	85	
2~3		100	87		0	0	100	100		100	90	
3~4		100	97		9	0	100	100		93	100	
4~6		100	100		34	41	98	100		93	100	
6~8		100	100		100	83	100	100		100	100	
8~10		100	100		100	91	100	100		95	98	

- 注 1) CCBA: Clc1ccc(cc1)CNCC(Cl)CC PCP-Na*: 対照薬剤 MCP-Na*: 対照薬剤
 BBFA: BrCc1ccc(cc1)OCCNCC(Br)CC Clc1ccc(cc1)OCCNCC(Cl)CC Clc1ccc(cc1)OCCNCC(Cl)CC
 2) 供試植物: イネ (農林 25 号) 20 粒, キュウリ (ときわ) 20 粒.
 全個体について調査, 表中の数字は無処理区の根長を 100 とした場合の比率 (%).
 3) ( ): 地上部の植物体のクロロシスの著しいものを示す.
 4) 他の化合物においても全く同様の結果を得ている.

を示し、その特徴は植物莖葉部のクロロシス作用であることが判明した。

(2) 4 種誘導体のうち N-アルキル-ベンジルアミン誘導体は他に比較して著しく活性が低いことから、強力な生理活性を示すに不可欠な基団として、2-ハロゲンプロピルアミノ基が必要であることが推察される。

(3) 環に直結する原子は O, S, C いずれであっても同じ症状の生理活性を示すが、その程度は $O > C > S$ の順位であった。

(4) 環の置換基の条件は、本化合物が活性を示すためには、1 個または 2 個以上のハロゲン基、低級アルキル基およびニトロ基などが必要で、その置換位置は 4 位ハロゲン原子置換が最強の活性を示した。しかし 4 位に置換基があっても、さらに 2, 3, 5, 6 位に置換基が入るとその活性は低下する。このことから、強力な活性を示すためには 4 位以外に置換基が入ってはいけないことが推察される。

(5) 環に近接する $(-CH_2)_n$ は、N-フェノキシアルキル-2-ハロゲンプロピルアミン誘導体について検討

を行なったが、環の 4 位がクロロ基に置換されたとき n が 6 以内では活性に著しい差はないが、 n が 3 または 4 のときにやや劣る傾向があるほか、 n が 10 ではさらに低下するようである。

(6) 第 6 表で示される本化合物特有のクロロシス化作用は、2-ハロゲンプロピルアミノ基と、ハロゲン、ニトロ、メチル基などが置換されたフェノキシ基、ベンジル基、フェニルチオ基との組合せにおいてのみ発現するものと判断される。その理由として第 5 表に示されているように、2-ハロゲンプロピルアミノ基のみでは本現象は生じなかったほか、フェノキシ基、フェニルチオ基についてもその誘導体には、植物生理活性としてクロロシス（白化）作用が認められていないからである。

(7) 以上の結果から現在までに得られた最も強力な活性のある化合物は $n=2, 5, 6$ で N-フェノキシアルキル-2-クロロプロピルアミン塩酸塩であり、魚毒性低く、土壌移動性も小さいことから実用化が可能であると考えられる。

(8) 今後は、生理作用の面からクロロシス発現機構

第 10 表 植物生理活性の認められたアミン化合物の融点および分析値

番号	融点 (°C)	分 析 値			番号	融点 (°C)	分 析 値			番号	融点 (°C)	分 析 値		
		C (%)	H (%)	N (%)			C (%)	H (%)	N (%)			C (%)	H (%)	N (%)
2	140	47.34 (47.18)	5.71 (5.54)	5.65 (5.50)	49	207~ 208	33.92 (34.06)	3.53 (3.58)	3.78 (3.61)	65	170	48.24 (48.26)	6.15 (6.08)	4.60 (4.69)
3	190	47.25 (47.18)	5.48 (5.54)	5.50 (5.50)	50	217~ 218	31.00 (31.28)	2.88 (2.86)	3.41 (3.32)	66	199	47.92 (48.26)	6.15 (6.08)	4.59 (4.69)
4	204~ 205	47.20 (47.18)	5.58 (5.54)	5.53 (5.50)	51	175~ 176	52.85 (52.81)	6.81 (6.85)	5.57 (5.60)	68	189~ 190	50.17 (49.94)	6.47 (6.45)	4.68 (4.48)
8	176~ 178	45.62 (45.30)	5.47 (5.32)	10.60 (10.56)	52	162~ 163	54.40 (54.56)	7.13 (7.25)	5.46 (5.30)	69	190~ 191	51.50 (51.47)	6.87 (6.79)	4.17 (4.29)
10	190~ 191	51.50 (51.47)	6.87 (6.79)	4.07 (4.29)	53	167~ 168	54.79 (54.56)	7.38 (7.25)	5.40 (5.30)	70	177~ 178	53.00 (52.88)	7.33 (7.10)	4.17 (4.11)
17	155~ 157	34.90 (34.97)	4.22 (4.11)	4.30 (4.08)	54	191	54.30 (54.56)	7.45 (7.25)	5.36 (5.30)	71	181~ 182	57.60 (57.51)	8.31 (8.13)	3.74 (3.53)
23	192	43.59 (43.63)	4.95 (4.99)	4.97 (4.62)	55	169~ 170	56.17 (56.12)	7.73 (7.61)	5.25 (5.03)	72	195~ 196	35.05 (35.13)	4.14 (4.29)	3.79 (3.72)
36	253~ 254	55.99 (56.42)	7.40 (7.32)	5.89 (5.98)	58	186~ 187	48.61 (48.26)	5.95 (6.08)	4.87 (4.69)	73	209~ 210	46.90 (46.62)	6.00 (5.87)	9.01 (9.06)
43	164	46.60 (46.42)	5.70 (5.67)	4.97 (4.92)	59	174~ 175	43.04 (43.27)	4.89 (5.14)	4.32 (4.21)	74	197~ 198	46.59 (46.62)	5.93 (5.87)	9.25 (9.06)
44	185	46.17 (46.42)	5.46 (5.67)	4.95 (4.92)	60	138~ 139	40.07 (40.15)	4.91 (4.90)	4.35 (4.26)	76	170~ 171	44.02 (43.94)	5.43 (5.36)	4.71 (4.66)
45	157	41.38 (41.41)	4.79 (4.74)	4.33 (4.39)	61	170~ 171	40.26 (40.15)	4.88 (4.90)	4.29 (4.26)	79	163	44.19 (44.31)	5.60 (5.58)	8.67 (8.61)
46	171~ 172	41.22 (41.41)	4.79 (4.74)	4.46 (4.39)	62	173~ 174	40.19 (40.15)	4.84 (4.90)	4.41 (4.26)	80	137~ 138	48.49 (48.26)	6.11 (6.08)	4.81 (4.69)
47	171~ 172	37.58 (37.38)	4.11 (3.99)	4.12 (3.96)	63	161~ 162	51.22 (51.44)	6.53 (6.83)	5.04 (5.00)	90	154~ 155	43.43 (43.27)	5.26 (5.14)	4.25 (4.20)
48	190~ 191	37.38 (37.38)	4.00 (3.99)	4.06 (3.96)	64	171~ 172	51.67 (51.44)	6.87 (6.83)	5.22 (5.00)	91	140	43.34 (43.27)	5.29 (5.14)	4.31 (4.20)

注) 分析値の ( ) 内の数値は理論値を示す。

についてその原因を究明し, さらに強力な活性のある化合物を探究してみたい。

要 約

新アミン誘導体についてその植物生理活性を検討した。その結果,

(1) クロロシス作用, 殺草作用ともに最も強力な化合物はN-フェノキシアルキル-2-クロロプロピルアミン誘導体であった。

(2) クロロシス作用の発現は環と 2-ハロゲンプロピルアミノ基との組合せにおいて最も強力であることが判明した。

(3) 環内の置換基は, 4 位ハロゲン基が他の置換条件に比較して高い活性を示した。

(4) 環に直結する原子と活性との関係は $O > C > S$ の順位であった。

(5) $(-CH_2)_n$ は $n=6$ 以内では 2, 5, 6 の場合が著しく強い活性を示した。

(6) 魚毒性および土壌移動性ともに PCP-Na に比較して小さく, 紫外線に対してもきわめて安定であった。

終りに, 本稿の御校閲の労を賜り御助言をいただいた農業技術研究所農薬生理化学研究室長田村浩国博士に対し厚く御礼申し上げる。またこの研究に当り終始ご指導ご鞭撻を賜った当研究所所長秋葉朝一郎博士, 生物研究部長佐野肇博士, 製品開発部長新田義博博士に対し厚く御礼申し上げる。

本研究の要約は, 1968 年 10 月, 日本植物生理学会で発表した。

- (1) M. Nickerson : *J. Pharmacol. Rev.*, **1**, 27 (1949).
- (2) 荒井正雄, 川島良一, 片岡孝義 : 農及園, **33** (1), 59 (1958).
- (3) P. Doudoroff, *et al.* : *Sewage and Industrial Wastes*, **23** (11), 1380 (1951).
- (4) 秋定辰夫 : 農薬生産技術, **10**, 35 (1964).
- (5) 荒井正雄, 宮原益次, 片岡孝義 : 雑草研究, **5**, 90 (1966).
- (6) 田中正三 : 生化学講座, **9**, 219 (1959).
- (7) M. Sugii and A. Sugii : *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **31**, 27 (1953).
- (8) J. Kato : *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto*, **B**, **21**, 77 (1954).
- (9) C. H. Fawcett, R. L. Wain and F. Wightman : *Ann. Appl. Biol.*, **43**, 342 (1955).