[農化 第 51 卷, 第 1 号, p.53~56, 1977]

フェノール類および α, β -不飽和ケトン類の
含硫誘導体の生育期茎葉処理による
殺草活性について

鵜飼茂夫, 廣瀬一雄, 河瀬章司, 服部卓也,
茅野正利, 白川憲夫*, 富岡博実*, 岩根吉孝*
(岐阜薬科大学, *中外製薬株式会社総合研究所)

昭和 51 年 4 月 2 日受理

Phytotoxicity of Sulfur-containing
Derivatives of Phenols and α, β -
Unsaturated Ketones by
Foliar Application

By Shigeo UKAI, Kazuo HIROSE, Shōzi KAWASE,
Takuya HATTORI, Masatoshi KAYANO,
Norio SHIRAKAWA, * Hiromi TOMIOKA*
and Yoshitaka IWANE*

Gifu College of Pharmacy, Mitahora, Gifu ;
*Research Laboratories, Chugai Pharmaceutical
Co., Ltd., Takada, Toshima-ku, Tokyo

Phytotoxicity of sulfur-containing derivatives (I~XXXV) of phenols and α, β -unsaturated ketones was examined by foliar application to cucumber, mung bean, Japanese barnyard millet and Komatsuna.

1) The derivatives (I~XVII) of phenols :
5-Methylthio-8-hydroxyquinoline (XV) and 5-methylthio-7-methyl-8-hydroxyquinoline (XVI) exhibited phytotoxicity on cucumber and komatsuna. 2-Methylthio-4-methyl-6-nitrophenol (XIV) revealed weakly activity on komatsuna. 4-Methylthio-2-nitrophenol (XI) and 4-methylthio-6-methyl-2-nitrophenol (XII) showed the greatest effect on four kinds of the plants tested.

2) The derivatives (XVIII~XXXV) of α, β -unsaturated ketones :

2'-Methylthio-5'-methyl-4-chlorochalcone (XIX) and 2'-methylthio-5'-chlorochalcone (XXIII) were effective on komatsuna, and 2'-methylthio-5'-methyl-4-sulfonylamidochalcone (XXII) affected on Japanese barnyard millet. Thioaurones (XXVIII~XXXV) also showed weak activity on the plant.

(Received April 2, 1976)

フェノール類の除草作用に関する研究は古くからな

れ, PCP⁽¹⁾, DNOC⁽²⁾, DNBP⁽²⁾ などの化合物が実用に供されている。そしてまた, 含硫有機系除草剤としては CDEC⁽³⁾, EPTC⁽⁴⁾, benthocarb⁽⁵⁾ などのチオカルバミン酸類および simetryne⁽⁶⁾, prometryne⁽⁶⁾ などのメチルチオトリアジン類が知られている。しかしながら, フェノール類および α, β -不飽和ケトン類の含硫誘導体についてのこの方面の研究は, Reifschneider ら⁽⁷⁾ の alkylthiophenol に関する報告があるにすぎない。

今回, 著者らは先に合成した化合物⁽⁸⁻¹¹⁾の中から, フェノール類の含硫誘導体として hydroxyaryldimethylsulfonium perchlorate 類 (I~IX)^(8,10) ならびに hydroxyarylmethyl sulfide 類 (X~XVII)^(8,10) を, α, β -不飽和ケトン類の含硫誘導体として methylthiochalcone 類 (XVIII~XXVII)⁽⁹⁾ ならびに thioaurone 類 (XXVIII~XXXV)⁽¹¹⁾ を選び, これらの一連の含硫有機化合物の除草作用探求の第 1 着手として, 生育期茎葉処理法により殺草作用の検討を行った。

被検植物としてキュウリ (品種: ニュー松風 *Cucumis sativus* L.), リョクトウ (緑豆 *Phaseolus laureus* Roxb.), ヒエ (品種: 食用ビエ *Echinochla utilis* Ohwi et Yabuno), コマツナ (品種: 福葉 *Brassica rapa* L. var. *perviridis* Ball.) の 4 種を用いた。

供試化合物 (I~XXXV Chart 1, 2 参照) は, すべて乳化液として用いた。試料 100 mg にエタノール 5 ml および界面活性剤 (ノニポール 120) 10 mg を加え, 蒸留水で 100 ml とした。

1/10,000 アールのノウバウエル鉢 (表面積 100 cm², 内径 113×65 mm, 木製製品) 2 個に壤土 (黒土) をつめ, 被検植物としてキュウリおよびリョクトウは各々 5 粒, ヒエおよびコマツナは各々 20 粒を播種し, 草丈 10 cm 前後 (キュウリ: 1 葉期; リョクトウ: 本葉展開初期; ヒエ: 2 葉期; コマツナ: 1.5 葉期) まで育成したのち, 供試化合物の 1000 ppm 乳化液をフェノール系除草剤 PCP-Na の一般的使用量 (860~1000 g/10 アール) の割合となるよう, 植物の茎葉部に十分付着するように小型スプレーガンを用いて均一に散布した。

薬剤処理後, 作用発現症状の観察をつづけ, 15 日目に生存数を調査し, その生存数比を求めた (Table I における S 値)。また, 生存している植物の地上部を切り取り, その生体重を測定し, 無処理に対する生体重量の比を求めた (Table I における I 値)。活性度は, 生体重量比を指数 (Table I における E 値) で表わす方法⁽¹²⁾によ

Chart 1

Chart 2

って示した。

対照薬剤としては、市販の除草剤 bromacil 水和剤 (50%), propanil 乳剤 (35%), PCP-Na 水溶液 (86%) を使用し、処理濃度がすべて有効成分量で 1000 ppm となるよう水で希釈したのち、Table I に示す割合 (g/10 are) になるよう前記の方法にしたがい散布した。

Table I* から明らかなように、フェノール類の含硫誘導体 (I~XVII) においては、hydroxyaryl methyl sulfide 類 (X~XVII) のうち、ニトロ置換体である 4-methylthio-2-nitrophenol (XI)** および 4-methylthio-6-methyl-2-nitrophenol (XII) が 4 種の被検植物に対して殺草活性を示し、特に XI はキュウリ、ヒエに、XII はキュウリ、コマツナに対して、かなりの殺草作用が認められた。それらの効果は全般的に対照薬剤に比べて劣るが、XII のキュウリ、コマツナに対する活性度は、PCP-Na のそれに匹敵することが観察された。XII の異性体 2-methylthio-4-methyl-6-nitrophenol (XIV) は、コマツナに対して弱い活性を示した。また、8-hydroxy-

quinoline 系化合物である 5-methylthio-8-hydroxy-quinoline (XV) および 5-methylthio-7-methyl-8-hydroxyquinoline (XVI) は、いずれもキュウリ、コマツナに対して選択的殺草作用が認められ、XV は XVI に比べ高い活性を示した。なお、hydroxyaryldimethylsulfonium perchlorate 類 (I~IX) には、ほとんど殺草作用が認められなかった。

これらのフェノール誘導体のうちで比較的高い殺草活性を示した化合物 XI, XII, XV および XVI は、いずれも水酸基の *p*-位に methylthio 基を、*o*-位に含窒素官能基 (XI, XII: $-\text{NO}_2$, XV, XVI: キノリン環の $-\text{N}=\text{N}$) を有する点で共通性が見られる。すなわち、同系の化合物 XI~XVII において、 $\text{CH}_3\text{S}-$ 基の位置が *HO*-基に対して *p*-位でない XVII および XIV には強い活性が見られない。しかし、 $\text{CH}_3\text{S}-$ 基が XI, XII と同様 *HO*-基の *p*-位にあっても、XIII の場合にはほとんど作用が認められない。また、全被検植物に対し活性のあった XII は、フェノール系の除草剤 DNOC (4,6-dinitro-*o*-cresol) および DNB (4,6-dinitro-*o*-*sec*-butylphenol) と同様、*HO*-基の両 *o*-位に NO_2 -基とアルキル基をもっている。

α, β -不飽和ケトン類の含硫誘導体 (XVIII~XXXV)

* 活性度指数 3 以上の場合に、殺草作用を有する化合物と見なした。

** Reifschneider ら⁽⁶⁾は XI が除草、殺虫および殺菌作用を有することを述べているが、詳細については報じていない。

Table I. Phytotoxicity of Sulfur-containing Derivatives by Foliar Application

Conmpd. No.	Dosage g/10are	Cucumber*			Mung bean*			Japanese* barnyard millet			Komatsuna*		
		S ^{a)} (%)	L ^{b)} (%)	E ^{c)}	S (%)	L (%)	E	S (%)	L (%)	E	S (%)	L (%)	E
Control		100	100	0	100	100	0	100	100	0	100	100	0
Bromacil**	100	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
Propanil**	1000	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
PCP-Na	1000	0	0	5	29 ^{d)}	4	5	0	0	5	0	0	5
I	1000	100 ^{d)}	>100	0	100 ^{d)}	>100	0	100	>100	0	100	>100	0
II	1000	100 ^{d)}	>100	0	100 ^{d)}	>100	0	100	100	0	100	>100	0
III	1000	100 ^{d)}	>100	0	100 ^{d)}	>100	0	100	93	1	100	99	0
IV	1000	100 ^{d)}	>100	0	86 ^{d)}	93	1	100	96	0	100	88	1
V	1000	100 ^{d)}	>100	0	100 ^{d)}	>100	0	100	88	1	100	99	0
VI	1000	100 ^{d)}	>100	0	100 ^{d)}	>100	0	100	82	1	100	94	1
VII	1000	100 ^{d)}	>100	0	100 ^{d)}	>100	0	100	88	1	100	>100	0
VIII	1000	100 ^{d)}	>100	0	100 ^{d)}	>100	0	100	>100	0	100	>100	0
XI	1000	60 ^{d)}	32	4	43 ^{d)}	64	2	49 ^{e)}	33	4	70 ^{d)}	49	3
XVIII	1000	100	>100	0	71	>100	0	100	>100	0	100	90	1
XX	1000	100	>100	0	100	>100	0	100	>100	0	100	>100	0
XXIV	1000	100	>100	0	86	>100	0	100	>100	0	100	99	0
XXV	1000	100	>100	0	100	>100	0	100	>100	0	100	85	1
XXVI	1000	100	>100	0	100	>100	0	100	>100	0	100	>100	0
Control		100	100	0	100	100	0	100	100	0	100	100	0
Bromacil**	100	0	0	5	0	0	5	0	0	5	0	0	5
Propanil**	500	57	14	5	22	17	5	0	0	5	80	35	4
PCP-Na	1000	14 ^{d)}	5	5	0	0	5	19 ^{d)}	3	5	0	0	5
IX	1000	86 ^{d)}	51	3	89 ^{d)}	85	1	100	90	1	95	76	2
X	1000	100	>100	0	100	>100	0	81	61	2	100	48	3
XII	1000	0	0	5	67 ^{d)}	43	3	67	43	3	38 ^{d)}	9	5
XIII	1000	100	100	0	100	83	1	93	91	1	100	>100	0
XIV	1000	100	>100	0	100	>100	0	100	>100	0	88	48	3
XV	1000	57 ^{d)}	18	5	89 ^{d)}	85	1	100	>100	0	78 ^{d)}	31	4
XVI	1000	100 ^{d)}	37	4	100 ^{d)}	85	1	100	70	2	100 ^{d)}	58	3
XVII	1000	100	96	0	100 ^{d)}	72	2	100	73	2	100	62	2
XIX	1000	100	84	1	89	87	1	89 ^{e)}	100	0	85	56	3
XXI	1000	100	>100	0	100	98	0	93	76	2	95	69	2
XXII	1000	100	97	0	100	85	1	78	46	3	100	84	1
XXIII	1000	100 ^{d)}	100	0	100 ^{d)}	89	1	100	100	0	60 ^{d)}	13	5
XXVII	1000	100	91	1	100	72	2	96	99	0	100	80	2
XXVIII	1000	100	82	1	100	>100	0	100	>100	0	100	79	2
XXIX	1000	100	92	1	100	>100	0	100	100	0	100	64	2
XXX	1000	86	73	2	89	87	1	100	79	2	98	65	2
XXXI	1000	100	>100	0	100	>100	0	100	>100	0	100	72	2
XXXII	1000	86	93	1	100	96	0	100	96	0	95	80	2
XXXIII	1000	100	100	0	100	>100	0	96	91	1	100	74	2
XXXIV	1000	100	75	2	100	87	1	100	93	1	100	67	2
XXXV	1000	100	>100	0	100	87	1	100	80	2	100	61	2

Upper data of a full line are given in the test of September (1975). Lower data are given in the test of October (1975).

* Cucumber : *Cucumis sativus* L., mung bean : *Phaseolus laureus* Roxb., Japanese barnyard millet : *Echinochla utilis* Ohwi et Yabuno, Komatsuna : *Brassica rapa* L. var *peruviridis* Ball., ** bromacil : 5-bromo-3-sec-butyl-6-methyluracil, propanil : 3',4'-dichloropropionanilide, PCP-Na : sodium pentachlorophenoxide.

^{a)} S : ratio of total of survival to control, ^{b)} L : ratio of weight of living plant to control, ^{c)} E : exponent of phytotoxicity.

The exponent is given from each L value (%) as follows :

Exponent	L (%)	Exponent	L (%)
5	0~ 20	2	61~ 80
4	21~ 40	1	81~ 95
3	41~ 60	0	96~100

^{d)} The foliage of test-plant was wilted or etiolated.

においては, chalcone 類 (XVIII~XXVII) のうち, 2'-methylthio-5'-methyl-4-chlorochalcone (XIX) および 2'-methylthio-5'-chlorochalcone (XXIII) はコマツナに対して有効であり, XXIII は高い除草活性を示した. そして, 2'-methylthio-5'-methyl-4-sulfonylamido-chalcone (XXII) は, ヒエに対して弱い殺草作用が認められた. thioaurone 類 (XXVIII~XXXV) の場合には, コマツナに対して一様に低い活性が見られたが, 著効を有する物質は認められなかった.

Chalcone 系および aurone 系化合物の除草あるいは殺草作用に関する文献は見当らず, 今回 methylthio-chalcone 類の中からコマツナおよびヒエに対して選択的殺草作用を有する化合物 XIX, XXIII および XXII が見出されたことは興味深い事実である.

- (1) R. D. Sweet and S. K. Ries : *Proc. Northeast. States Weed Control Conf.*, **1952**, 79 [C. A., **47**, 4026 d (1953)]; 松中昭一 : 農化, **39**, 135 (1965); H. Mitsuda, K. Murakami and F. Kawai : *Agric. Biol. Chem.*, **27**, 366 (1963).
- (2) A. S. Crafts : *Science*, **101**, 417 (1945).
- (3) T. J. Sheets : *Weeds*, **7**, 442 (1959).
- (4) E. O. Burt : *Proc. Southern Weed Conf.*, **12th**, **1959**, 19 [C. A., **54**, 25503 g (1960)].
- (5) 川村英五郎ら : “現代農薬講座”, V, 飯田ら編, 朝倉書店, 1971, p. 45; 古谷勝司 : 雑草研究, **1971**(11), 20.
- (6) J. L. P. van Oorschot : *Inst. Biol. Scheik. Onderzoek Landbouwgewassen, Wagenigen, Jaarboek*, **1960**, No. 107~28, 55 [C. A., **55**, 14799 c (1961)].
- (7) W. Reifschneider and J. S. Kelyman : U. S. Patent, 3274257 (1963) [C. A., **66**, 2360 p (1967)].
- (8) 廣瀬一雄, 鵜飼茂夫 : 薬誌, **86**, 187 (1966).
- (9) 廣瀬一雄, 鵜飼茂夫, 服部卓也 : 同上, **91**, 804 (1971).
- (10) 鵜飼茂夫, 廣瀬一雄, 河瀬章司 : 同上, **92**, 836 (1972).
- (11) 鵜飼茂夫, 廣瀬一雄, 茅野正利 : 同上, **95**, 299 (1975).
- (12) 白川憲夫, 竹内正毅, 村上 泰, 富樫邦彦 : 農化, **43**, 28 (1969).