オーキシンの化学構造と作用機作

農林省農業技術研究所 村 上 浩

Yutaka MURAKAMI: Chemical Structure and Mode of Action of Auxin-type Herbicides

ホルモン型除草剤は、名前のように、適当なオーキシンテストを行なうと、オーキシンとしての作用が現われる化合物である。したがって、オーキシン型除草剤と名づけるのがより合理的である。オーキシンは植物生長ホルモンの一つであり、いわゆる植物生長の調節機構に関与している。この型の除草剤の作用機作を簡単にいえば、化合物の過剰投与の結果生ずる調節機構の攪乱により組織を死に至らすことである。次の段階として、ではオーキシンの生長調節作用はどのように解析されるか、ということがオーキシン型除草剤のより低次の作用機作を解く鍵である。

以下に、今日まで、どんなことがこの型の除草剤について研究されてきたかをとりまとめた。

化学構造との関係

オーキシン作用と化学構造との関係について関心をもつのは、① それにより植物体内での働き方を打診するため、② より有効な化合物をつくる目安にするためである。いずれにせよ、オーキシンの同定法として、アベナ屈曲試験法、簡単なアベナ真直試験法などが確立され、植物体にあるオーキシンとしてインドール酢酸が同定されてから、数多くの類似化合物が合成された。さらに、ナフタレン酢酸を高濃度でエンバクの畝に散布すると、そこに生えていた雑草である *Brassica kabler* のみが枯れたという SLADE らりの発見、ZIMMERMAN and HITCHCOCK²⁾ による、2,4-D のような塩素化したフェノキシ酢酸が強力なオーキシンであることの知見が加わり、オーキシン型除草剤は実用化に入り、多くのフェノキシ酸、フェニール化合物、安息香酸の誘導体が除草剤の試験に供せられた。

第1表は、それらの化合物のオーキシン活性をアベナ真直伸長試験法を用い、インドール酢酸の活性を100として比較した数値である。除草剤として使用されている2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)、2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T)、2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCP, MCPA) はいずれもオーキシン活性が高い。インドール化合物のオーキシン活性は強いにもかかわらず、殺草効果がないのは、それらの化合物が分解されやすいことに原因している。

はじめて、KOEPLI らりが提出したオーキシン作用に

必要な化学構造上の条件、すなわち、(1)環があること、(2)環に二重結合のあること、(3)カルボキシル基をもつ側鎖があること、(4)カルボキシル基と環との間に少なくとも1個の炭素原子があること、(5)特定の立体構造があること、等は、VELDSTRA の考え⁵⁾ を入れ、VAN OVERBEEK⁶⁾ によつて次のように修飾された。(a)酸の基をもつこと。(b)環または環に相応する原子の配列をもっていること。(c)環の部分が界面に吸着されたとき、酸基は、環の面に対して外にできるように位置すること。(d)分子内で親水性と親油性との間に、あるバランスがあること。(b)は dithiocarbamate にオーキシン作用があることから、また(c)は、例えば、cinnamic acid の cis型(活性)と trans型(不活性)の相違から導かれたものである。(d)については、分子の親水性が大きすぎると、その化合物が細胞のリポイド相に結合しにくくなるし、逆に、親油性が大となると、細胞のオーキシン作用に必要な部位にも結合するためにオーキシン作用が減少すると考える。(c)、(d)は、VELDSTRA を中心とする北歐学派の考えで、オーキシンは原形質膜の透過性を調節するというものである。

上述のKOEPLIらの条件を満足していても、オーキシン作用のないフェノキシ化合物があることは、第1表からも明らかである。それ故、他の因子も活性が現われるために役割を果していることが想像される。環の置換している原子の種類、位置、側鎖の構造などがそれに相当する。

まず、フェノキシ化合物について、置換体の活性がよく研究されている。塩素(Cl)やメチル基(CH₃)を環に入れると、活性に大きな変化を生ずる(第1表参照)。2,4-および2,4,5-クロロフェノキシ酢酸のオーキシン活性が非常に高いにもかかわらず、2,6-および2,4,6-クロロ誘導体は活性がない。Muir らりは、このことから、オルソの1つが植物組織中の反応体と反応する際に必要であると考えた。反応基として、第1図のように蛋白質の cysteinyl 基を仮定している。

安息香酸の置換体では、すでに KOEPLI らの(4)の条件を充たしてはいない。さらに、オルソが2つとも塩素で置換されたものの作用が強い。最も強いものは、2,3,6-trichlorobenzoic acidであり、オルソの位置は置換されていなければならない。ちなみに、この化合物は、

第1表 アベナ真直伸長試験によるオーキシンの活性の比較値³⁾

化 合 物			比活性	化 合 物			比活性
Indole acids				Phenyl compounds			
1	indole-3-acetic acid (5-10 ⁻⁸ M)	100	74	phenylacetic acid		1	
2	indole-3-acetonitrile	250	75	α -aminophenylacetic acid		0	
3	4-chloroindole-3-acetic acid	140	76	4-aminophenylacetic acid		0.05	
4	4,7-dichloro-2-methylindole-3-acetic acid	0.1	77	4-chlorophenylacetic acid		1	
5	5,7-dichloro-2-methylindole-3-acetic acid	1.5	78	3-fluorophenylacetic acid		1.5	
6	5-fluoroindole-3-acetic acid	50	79	4-fluorophenylacetic acid		1.5	
7	6-fluoroindole-3-acetic acid	100	80	2,5-dihydroxyphenylacetic acid		0.02	
8	5-hydroxyindole-3-acetic acid	0.5	81	3-iodophenylacetic acid		10	
9	2-methylindole-3-acetic acid	1.5	82	4-iodophenylacetic acid		0	
10	indole-3-butyric acid	15	83	2,4-dimethylphenylacetic acid		0.5	
11	indole-3-propionic acid	1.5					
Phenoxy acids				84	3,5-dimethylphenylacetic acid	0.5	
12	phenoxyacetic acid	0.03	85	2,4,6-trimethylphenylacetic acid	0		
13	2-acetylphenoxyacetic acid	0	86	4-nitrophenylacetic acid	0		
14	3-acetylphenoxyacetic acid	0.02	87	4-phenylphenylacetic acid	0		
15	4-acetylphenoxyacetic acid	0	88	diphenylacetic acid	0		
16	3-aminophenoxyacetic acid	0.005	89	phenylacetoneitrile	2		
17	4-aminophenoxyacetic acid	0.02	90	γ -phenylbutyric acid	1.5		
18	2-bromophenoxyacetic acid	0.1	91	N-phenylglycine	0.05		
19	3-bromophenoxyacetic acid	2.5	92	4-chlorophenylglycine	1		
20	4-bromophenoxyacetic acid	1.5	93	phenylpropionic acid	0		
21	2,4-dibromophenoxyacetic acid	12.5					
22	2,6-dibromophenoxyacetic acid	0	94	2-chlorophenylpropionic acid	0		
23	2,4,6-tribromophenoxyacetic acid	0	95	3-chlorophenylpropionic acid	0		
24	3-carboxyphenoxyacetic acid	0	96	4-chlorophenylpropionic acid	0		
25	4-carboxyphenoxyacetic acid	0	97	β -phenylpropionic acid	0		
26	2-chlorophenoxyacetic acid	0.06	98	S-phenylthioglycolic acid	0.07		
27	3-chlorophenoxyacetic acid	2	99	4-chlorophenylthioglycolic acid	0.5		
28	4-chlorophenoxyacetic acid	5		Benzoic acids			
29	2,4-dichlorophenoxyacetic acid	50	100	benzoic acid	0		
30	2,6-dichlorophenoxyacetic acid	0	101	2-acetoxybenzoic acid	0		
31	3,5-dichlorophenoxyacetic acid	0	102	2-aminobenzoic acid	0		
32	2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid	25	103	2-amino-3,5-diiodobenzoic acid	0		
33	2,4,6-trichlorophenoxyacetic acid	0	104	2-bromobenzoic acid	0.1		
34	2,4-dichloro-6-methylphenoxyacetic acid	0					
35	2,4-dichloro-5-nitrophenoxyacetic acid	0.2	105	3-bromobenzoic acid	0		
36	3-cyanophenoxyacetic acid	0.02	106	4-bromobenzoic acid	0		
37	4-cyanophenoxyacetic acid	0	107	2-chlorobenzoic acid	0.05		
38	2-ethyl-4-chlorophenoxyacetic acid	0	108	3-chlorobenzoic acid	0		
39	2-fluorophenoxyacetic acid	0	109	4-chlorobenzoic acid	0		
40	3-fluorophenoxyacetic acid	0.02					
41	4-fluorophenoxyacetic acid	5	110	2,4-dichlorobenzoic acid	0		
42	2,4-difluorophenoxyacetic acid	2	111	2,5-dichlorobenzoic acid	1		
43	2-trifluoromethylphenoxyacetic acid	0	112	2,6-dichlorobenzoic acid	0.1		
44	3-trifluoromethylphenoxyacetic acid	7	113	pentachlorobenzoic acid	0		
45	3-pentafluorosulfonylphenoxyacetic acid	1	114	2-chloro-4-fluorobenzoic acid	0		
46	3-hydroxyphenoxyacetic acid	0.07					
47	4-hydroxyphenoxyacetic acid	0.01	115	2-chloro-6-fluorobenzoic acid	0.1		
48	2-iodophenoxyacetic acid	0.1	116	2-chloro-5-nitrobenzoic acid	0		
49	3-iodophenoxyacetic acid	7	117	4-ethyl-3-mercaptobenzoic acid	0		
50	4-iodophenoxyacetic acid	0	118	2-fluorobenzoic acid	0		
51	2,4-diiodophenoxyacetic acid	0	119	2,5-difluorobenzoic acid	0		
52	2-isopropylphenoxyacetic acid	0	120	2-fluoro-5-aminobenzoic acid	0		
53	2-methoxyphenoxyacetic acid	0	121	2-fluoro-5-chlorobenzoic acid	0		
54	3-methoxyphenoxyacetic acid	0.1	122	2-fluoro-3,5-dichlorobenzoic acid	0		
55	4-methoxyphenoxyacetic acid	0.03	123	2-trifluoromethylbenzoic acid	0		
56	2-methylphenoxyacetic acid	0.2	124	2-iodobenzoic acid	0		
57	3-methylphenoxyacetic acid	0.07					
58	4-methylphenoxyacetic acid	0.05	125	2,3,5-triiodobenzoic acid	50		
59	2,4-dimethylphenoxyacetic acid	0.5	126	3,4,5-triiodobenzoic acid	0		
60	2,5-dimethylphenoxyacetic acid	0.2	127	2,6-dimethylbenzoic acid	0.05		
61	3,5-dimethylphenoxyacetic acid	0	128	2,6-dimethyl-3-bromobenzoic acid	3		
62	2,4,6-trimethylphenoxyacetic acid	0	129	2,6-dimethyl-3-chlorobenzoic acid	2		
63	2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	25					
64	3-methylsulfonylphenoxyacetic acid	0	130	2,6-dimethyl-3-iodobenzoic acid	2.5		
65	2-nitrophenoxyacetic acid	0	131	2,6-dimethyl-3-nitrobenzoic acid	0.1		
66	3-nitrophenoxyacetic acid	0.2	132	2,4,6-trimethylbenzoic acid	0		
67	4-nitrophenoxyacetic acid	0.1	133	2-nitrobenzoic acid	0.1		
68	2,4-dinitrophenoxyacetic acid	0		Miscellaneous compounds			
69	2-phenylphenoxyacetic acid	0	134	adamantine-1-acetic acid	0		
70	4-phenylphenoxyacetic acid	0	135	azulene-1-acetic acid	1		
71	α -methyl- γ -phenoxybutyric acid	0	136	azulene-1-acetonitrile	4		
72	γ -phenoxybutyronitrile	0	137	azulene-1-carboxylic acid	0		
73	α -phenoxypropionic acid	0.5	138	benzothiazyl-2-oxyacetic acid	0.5		
			139	carboxymethyl dimethyldithiocarbamate	0.5		
			140	ethoxycarbonylmethyl dimethyldithiocarbamate	1		
			141	ethoxycarbonylmethyl diethyldithiocarbamate	0.1		
			142	ethoxycarbonylmethyl dibutyldithiocarbamate	0		
			143	1-cyclohexenylacetic acid	0.1

第1図 蛋白質の cysteinyl 基

水田の雑草処理
用除草剤, BPA
(ペスコ)成分と
なっている。

2,3,6-trichlorobenzoic acid

フェノキシ酸
の側鎖について, SYNERHOLM and ZIMMERMANN⁸⁾ は ω -(2,4-dichlorophenoxy) alkylcarboxylic acids のうち, CH_2 が奇数個あるものはオーキシン作用が強く, 偶数個のものは弱いことを認め, これは, 植物体内で β 酸化によつて, 2,4-D の生ずるか否かの違いによるものである

第3図 β -酸化

用と化学構造上の関係から, 一体どんな作用機作が考えられるであろうか。問題はかなり複雑であることを研究結果は示している。オーキシンとしてある立体構造が要求されているから, 細胞側の部位にも必然的に, ある適当な形状の分子のみを受け入れるような構造があると考えねばならない。オーキシン分子は細胞内のそのような骨組の中の隙間にはまりこみ, 細胞内に張りめぐらさ

うと説明した。その後, FAWCETT⁹⁾ は, ω -phenoxy-alkylcarboxylic acids $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ の $n=1$ から $n=10$ までの化合物をアマの根に与えた後, 植物体のフェノールを測定したところ, n が偶数個のものを与えた場合には多量, 奇数個の場合は痕跡であり, β -酸化が起こったことが確められた。ただ, 奇数個のうちでも $n=9$ の場合は, フェノールがかなり検出され, 動物の例と同じように, ω 酸化 (フェノキシ基のすぐ隣の CH_2 の酸化) も起こったと思われる (第2図参照)。

γ -(2-methyl-4-chlorophenoxy) butyric acid (MC PB) や γ -(2,4-dichlorophenoxy) butyric acid (2,4-DB) が豆科の作物の中に生えている雑草処理に利用されているのは butyric acid を acetic acid に変える酵素系がマメ科植物で欠けているためである。

第2図 フェノールの検出量

オーキシン作

ている弱い結合 (水素結合, 静電結合, VAN DER WAALS 結合) の欠除している部分を連絡するような役割を果しているのであろう。

酵素との関係

上述のように, オーキシンの作用機作を生物物理的に考えると, オーキシンの作用をある単一の酵素反応に影

第2表 酵素に及ぼすオーキシシ型除草剤の効果¹⁰⁾

酵 素 の 種 類	植 物 の 種 類	処 理 方 法	オーキシシの種類	効 果
アミラーゼ	イネ サツマイモ ゼラニウム	苗に散布 散 布 葉に散布	2,4-D 2,4-D 2,4-D	不定 0 —
アスコルビン酸オキシダーゼ	エンドウ	<i>in vitro</i> に 添 加	IAA $5 \times 10^{-5}M$	—
カタラーゼ	小麦 トウモロコシ ジャガイモ アマト アーティチョーク イネ サツマイモ	葉に散布 葉に散布 葉に散布 葉に散布 組 織 苗に散布	2,4-D 2,4-D 2,4-D 2,4-D 2,4-D $10^{-6}M$ IAA $10^{-6}M$ 2,4-D	+(わずかに) — — — — — + 後に —
脱水素酵素	イネ	種 子	2,4-D	基質より不定
IAA オキシダーゼ	エンドウ 菜	組 織 組 織	2,4-D $10^{-7}M$ 2,4-D 5, 10, 20 ppm	+ —
インペルターゼ	イネ サツマイモ	苗に散布	2,4-D	+ 後に —
ペクチンメチルエステラーゼ	菜 豆	葉	2,4-D	—
ペルオキシダーゼ	アーティチョーク	組 織	2,4-D	+(わずかに)
フォスファターゼ	イネ サツマイモ	苗に散布	2,4-D	+
グルコース-6-リン酸脱水素酵素	エンドウ	<i>in vitro</i> に 添 加	IAA $10^{-6}M$ 2,4-D $5 \times 10^{-7}M$	+
ポリフェノールオキシダーゼ	アーティチョーク	組 織	2,4-D $10^{-6}M$	+
フォスフォリラーゼ	ゼラニウム アマト	葉に散布 葉に散布	2,4-D 0.1% 2,4-D 15 ppm	+ +

注) 効果欄の +…増加, —…減少, 0…効果なし

第4図 グルコースの分解経路

のではない、との考えのもとに、オーキシシ型除草剤によつて影響を受けた植物から抽出した種々な酵素の活性を測定した実験結果がある。第2表は、その一例である。

このような結果は、除草剤の作用機作とは直接的な関係はないが、なんらかの手がかりを得るには役立つであろう。ただ測定されている酵素の種類が、どちらかといえば測定しやすいものだけであり、しかも今日知られている酵素だけでも幾千とあるもののうちほんのわずかであり、問題はこれからであるとの感がある。

呼吸との関係

植物の化学エネルギーは、直接または間接的に呼吸作用によつて発生するものであるから、オーキシシ型除草剤によつて起こる生理的变化も、なんらかの形において

呼吸作用と関係があるであろう。まず、ガス代謝を測定した結果では、2,4-D処理により、酸素の吸収あるいは炭酸ガスの発生が増加するとの多くの報告がある。また、ジニトロフェノールのように、2,4-Dは酸化的リン酸化反応のアンカップラーのような作用もある^{11,12)}。

HUMPHREYS and DUGGER¹³⁾によると、2,4-D処理は、黄化エンドウの芽生えの呼吸を増加させ、処理、無処理とも呼吸率が1であるから、糖が呼吸基質になっている。その際、両区の還元糖、ショ糖、澱粉の量は、ほとんど同じである。したがって、2,4-D処理による酸素吸収の増加は、

響を与えることによつて説明することは、かなり無理なように思われる。生命現象が現われる生体細胞で行なわれている多くの化学的な過程で、酵素作用によらないも

呼吸基質の多いことが原因ではない。グルコースがピルビン酸に分解される経路として、EMBDEN-MEYERHOF経路を通る場合と、ペントース回路を通る場合とがあ

る(第4図参照)。前者は無酸素下で進行し、後者は酸化分解である。

^{14}C でラベルしたグルコースとグルクロン酸を2,4-Dで処理したトウモロコシやエンドウの根端に与えた実験は、グルコースの分解がほとんどペントース回路を通るような結果をえた。さらに、2,4-D処理が各経路の酵素系にどんな影響を与えるかをトウモロコシで試験した結果では¹⁴⁾、EMBDEN-MEYERHOF 経路にある酵素、フルクトース-6-リン酸キナーゼ、アルドラーゼ、グリセリンアルデヒド-3-リン酸デヒドロゲナーゼは2,4-D処理した組織からの抽出物で減少した。またペントース回路中のグルコース-6-リン酸デヒドロゲナーゼ、グルコン酸6-リン酸デヒドロゲナーゼの活性が2,4-D処理した組織で増加した。しかし、これら酵素の変化は、植物体を用いたアイソトープの実験結果を説明しうほど大きくはなかつた。

一般的に、無機リン酸の濃度が低い場合には、ペントース回路を通りやすいといわれている。2,4-Dで植物を処理すると急激に無機リン酸が減少するという ORMROD and WILLIAMS¹⁵⁾ の報告をもとにして、BLACK and HUMPHREYS は、2,4-D 処理植物のグルコース代謝のペントース回路への変化を無機リン酸の減少によるとも解釈できるとしている。ペントース回路は、ヌクレオチドの構成成分である糖の部分の合成への経路になっている。KEYら¹⁶⁾ の2,4-D が大豆のヌクレオチドを増加させるという知見と HUMPHREYS らの結果とは、ヌクレオチドの構成成分の合成という点で関係があるようである。

酢酸はアミノ酸、糖、脂肪などの代謝過程の中心になっているので、植物組織の酢酸の利用に及ぼす2,4-Dやその類似化合物の影響をみた報告がある。トウモロコシの根では、2,4-D処理により ^{14}C でラベルした酢酸からの $^{14}\text{CO}_2$ の発生が増加するが¹⁷⁾、エンドウの根では逆に減少する¹⁸⁾。2,4-Dの影響が植物の種類によつてちがうことの現われかもしれない。BURKEら¹⁹⁾ によると、2,4-D、2,4,5-T、2,4,6-T、2,6-DA の 10^{-4}M はエンドウの根端からの ^{14}C でラベルしたグルコースの吸収を阻害したが、殺草作用力と吸収阻害との間に相関がみられなかつた。

核酸との関係

2,4-D処理すると、細胞の増殖の起こることはよく知られている事実である。細胞の増殖は核酸の変化を伴なうことが考えられる。菜豆では、殺草濃度の2,4-Dで茎の核酸濃度が2倍となり²⁰⁾、キュウリの茎でも、2,4-D処理により、RNA 含量が増加した²¹⁾。可溶性ヌクレオ

チドは、酸化的リン酸化反応、アミノ酸代謝、炭水化物の転換、リポイド合成などの重要な生化学反応に必須なものである。大豆芽生えの2,4-D処理による可溶性ヌクレオチド、特にアデニンヌクレオチドの含量の変化をみた結果では、第3表のように、発芽後の時間がたつにつれて植物体のヌクレオチドは減少するが、2,4-D処理区ではかえつて増加している。

第3表 2,4-D処理が大豆芽生えのアデニンヌクレオチドの量に及ぼす影響¹⁶⁾

処 理	吸光度(260m μ)/組織(50 g)		
	ADP	ATP	合 計
対 照 (48 時間)	90	33	123
2,4-D (48 時間)	130	47	177
対 照 (108 時間)	93	10	103
2,4-D (108 時間)	147	55	202

フェノキシ酸の代謝

2,4-Dのようなフェノキシ酸はかなり安定な化合物であるが、植物組織の中で代謝されるような報告が若干ある。FANG²²⁾ は ^{14}C でラベルした2,4-Dを用い、エンドウやトマト中の行くえを研究し、2個の2,4-D蛋白質複合体(unknown 1 と unknown 3)をクロマトグラフィーにより認めた。unknown 1 はエンドウで多く生じ、unknown 3 は主にトマトで現われた。LUCKWILL and LLOYD-JONES²³⁾ はスグリ、リンゴ、イチゴの2,4-Dに対する抵抗性を研究し、抵抗性は各組織が2,4-Dの側鎖を酸化脱炭酸する能力に関係があることをみている。赤スグリは、与えた2,4-Dの50%を1週間で酸化するが、抵抗性のない黒スグリは2%を酸化するのみである。両スグリとも、葉から吸収した2,4-Dの5~10%が水溶性の化合物に変わり、10~30%は抽出されにくい形で葉の組織中に結合された。リンゴでは、抵抗性のないものは、92時間に、与えた2,4-Dの2%を脱炭酸するにすぎないが、抵抗性のあるものは57%を脱炭酸する。

一般に、フェノキシ酢酸類は、次の式のように、最初にオルソの位置に水酸基がつき、次に側鎖のエーテル結

合がきれ、それぞれ別々に代謝されていくと考えられている。しかし、まだ植物組織では確証がない。

以上、いろいろとオーキシシン型除草剤の研究動向について、どちらかといえば生化学的な面を書いてきた。では、2,4-Dのイネ科と広葉との間のよく知られた選択性はどのようにして生ずるか、との疑問が自然にでてくる。組織形態学的には、割合に要領よく説明されている。すなわち、環状維管束をもっている双子葉植物の茎では、2,4-Dが直接篩部に拡散しやすい構造をもっているため、篩部に入つた2,4-Dが自由に植物体中を移動し、オーキシシン作用により植物が枯死する。これに反し、単子葉では散布維管束からなっており、各維管束の篩部は厚膜組織にかこまれている。そのため、2,4-Dが篩部に到達しにくく、植物体内を2,4-Dが自由に移動しない。このような組織学上のちがいが抵抗性に差が生ずると考えている。では、これらの現象を細胞以下のレベルで生化学的にはどう説明したらよいだろうか。結論をいえば、まだ研究はそこまで進歩していないといわざるをえない。

文 献

- 1) SLADE, R. E., TEMPLEMAN, W. G. & SEXTON, W. A.: *Nature* **155**, 497 (1945).
- 2) ZIMMERMAN, P. W. & HITCHCOCK, A. E.: *Contr. Boyce Thompson Inst.* **12**, 321 (1942).
- 3) ALTMAN, P. L. & DITTMER, D. S. ed.: *Growth* **527**. Federation of American Societies for Experimental Biology, Washington, D. C. (1962).
- 4) KOEPFLI, J. B., THIMANN, K. V. & WENT, F. V.: *J. Biol. Chem.* **122**, 763 (1938).
- 5) VELDSTRA, H.: *Ann. Rev. Plant Physiol.* **4**, 151 (1953).
- 6) OVERBEEK, J. VAN: *Botan. Rev.* **25**, No. 2, 269 (1959).
- 7) MUIR, R. M. & HANSCH, C.: *Ann. Rev. Plant Physiol.* **6**, 157 (1955).
- 8) SYNERHOLM, M. E. & ZIMMERMAN, P. W.: *Contr. Boyce Thompson Inst.* **14**, 369 (1947).
- 9) C. H. FAWCETT, INGRAM & R. L. WAIN: *Nature* **170**, 887 (1952).
- 10) WOODFORD, E. K., HOLLY, K. & MCCREADY, C. C.: *Ann. Rev. Plant Physiol.* **9**, 311 (1958).
- 11) FRENCH, R. C. & BEEVERS, A.: *Amer. J. Bot.* **40**, 660 (1953).
- 12) WEDDING, R. T. & BLACK, M. K.: *Plant & Soil* **14**, 242 (1961).
- 13) HUMPHREYS, T. E. & DUGGER, W. M.: *Plant Physiol.* **32**, 530 (1957).
- 14) BLACK, C. C. & HUMPHREYS, T. E.: *Plant Physiol.* **37**, 66 (1962).
- 15) ORMROD, D. P. & WILLIAMS, W. A.: *Plant Physiol.* **35**, 81 (1960).
- 16) KEY, J. L. & HANSON, J. B.: *Plant Physiol.* **36**, 145 (1961).
- 17) STEVENS, V. L., BUTTS, J. S. & FANG, S. C.: *Plant Physiol.* **37**, 215 (1962).
- 18) HUMPHREYS, T. E. & DUGGER, W. M.: *Plant Physiol.* **34**, 112 (1959).
- 19) BOURKE, J. B., BUTTS, J. S. & FANG, S. C.: *Plant Physiol.* **37**, 233 (1962).
- 20) REBSTOCK, T. L., HAMNER, G. L. & SELL, H. M.: *Plant Physiol.* **29**, 490 (1954).
- 21) WEST, S. H., HANSON, J. B. & KEY, J. L.: *Weeds* **8**, 333 (1960).
- 22) FANG, S. C.: *Weeds* **6**, 179 (1958).
- 23) LUCKWILL, L. C. & LLOYD-JONES, C. P.: *Ann. Appl. Biol.* **48**, 613, 626 (1960).