221. 藤川福二郎, 中島邦雄: 飲食物防腐剤の研究 (第 49 報*) Benzylresorcin
及びそのハロゲン化合物類の醤油に対する防黴作用に就いて

Fukujiro Fujikawa and Kunio Nakajima: Antiseptics for Foodstuff. XLIX.

(Kyoto College of Pharmacy.**)

本報では 4-Benzylresorcin (I) 及びそのハロゲン誘導体即ち 4'-Chlor-2,4-dioxydiphenylmethan (II), 4'-Brom-2,4-dioxydiphenylmethan (III), 2'-Chlor-2,4-dioxydiphenylmethan (IV), 5,4'-Dichlor-2,4-dioxydiphenylmethan (V) 及び 3',4'-Dichlor-2,4-dioxydiphenylmethan (VI) の 6 種の化合物の醤油に対する防黴作用に就いて報告するが, 方法は従來のそれと全く同一であり対照として防黴剤無添加のもの及び従來比較に用いて來た *p*-Oxybenzoessäure-*n*-propylester を用いた. 又各々化合物の下に記した mg は Bé 15 度に稀釈せる醤油 100 cc と腐敗醤油 10 cc 計 110 cc 中に添加した化合物の量である. 尙第 40 報¹⁾ で 4-Alkylresorcin 及び 6-Chlor-4-alkylresorcin 類の醤油に対する防黴作用に就いて報告したが, その中の 4-*n*-Hexylresorcin + denotes termination of experiments due to growth of mold covering whole surface

Days	Compa- rative Antisep- tics no addition	Propyl <i>p</i> -hyd- roxybe- nzoate 1 3 5 mg // //	4- <i>n</i> -He- xylreso- rcinol 1 3 5 // // //	6-Chlo- ro-4-be- nzylres- orcinol 1 3 5 // // //	4-Ben- zylresor- cinol 1 3 5 7 10 // // // //	4'-Chloro- 2,4-di- oxydi- phenyl- methane 1 3 5 7 // // // //	4'-Bromo- 2,4-di- oxydi- phenyl- methane 1 3 5 7 // // // //	2'-Chloro- 2,4-di- oxydiph- enylmeth- ane 1 3 5 7 10 // // // //	5,4'-Di- chloro- 2,4-di- hydrox- ydiphe- nylmeth- ane 1 3 5 // // //	3',4'-Di- chloro-2, 4-di- oxydiph- enylmeth- ane 1 3 5 7 // // // //
1	-	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3	+	---	---	---	---	---	---	---	---	---
3.5	+	+---	---	---	+---	---	---	+---	---	---
4	+	+---	---	---	+---	---	---	+---	---	+---
4.5	+	+---	---	---	++---	---	+	+---	---	+---
5	+	+---	---	---	+++---	+	+	+++---	---	+---
5.5	+	+---	---	---	++++---	+	+	++++---	+	+---
6	+	+---	---	+	++++---	+	+	++++---	+	+---
6.5	+	+---	---	+	+++++	+	+	++++---	+	+---
7.5	+	+---	---	+	+++++	+	+	++++---	+	+---
8	+	++-	---	+	+++++	+	+	++++---	+	+---
8.5	+	++-	---	+	+++++	+	+	++++---	+	+---
9	+	++-	---	+	+++++	+	+	++++---	+	++-
19	+	++-	---	+	+++++	+	+	++++---	+	++-
20	+	++-	---	++	+++++	+	+	++++---	+	++-
30	+	++-	+---	++	+++++	+	++	++++---	+	++-
33	+	++-	+---	++	+++++	++	++	++++---	+	++-
42.5	+	++-	+---	++	+++++	++++	++++	++++---	+	++-
45	+	++-	+---	++	+++++	++++	++++	++++---	+	++++
50	+	++-	+---	++	+++++	++++	++++	++++---	+	++++

及び 6-Chlor-4-benzylresorcin は今回の対照として同時に比較実験に供した. その結果は表の如くであり, 4-Benzylresorcin が 10 mg でも 8.5 日目に黴の発生をみているに反し, これのモノクロール誘導体である 6-Chlor-4-benzylresorcin が 5 mg で又 4'-Chlor-2,4-dioxydiphenylmethan は 7 mg で黴の発生を抑制して

* 第 48 報: 本誌 71, 712 (1951).

** Yamashina-goryo, Higashiyama-ku, Kyoto.

1) 本誌 70, 256 (1950)

いる点から, クロール 1 個の導入は防黴力を強化している事が判る. 然してこのモノクロール置換体でもクロールの位置によつて差異があり 2'-Chlor-2,4-dioxydiphenylmethan は 10 mg でも 42.5 日目に黴の発生をみている. 又 4'-Brom-2,4-dioxydiphenylmethan と 4'-Chlor-2,4-dioxydiphenylmethan とを比較してみるに殆んど同じ防黴力を示し, ハロゲンの置換位置が同一であればブロームでもクロールでも防黴力に差異はないようである. 次にデクロール置換体に於て 5,4'-Dichlor-2,4-dioxydiphenylmethan の如く 2 個のクロールが夫々異つた核に位置しているものは 3 mg で 50 日間黴の発生を抑制しているが 3',4'-Dichlor-2,4-dioxydiphenylmethan の如く同一核に 2 個位置しているものはより弱く漸く 7 mg で 50 日間黴の発生を抑制している. 以上の点よりクロール, ブロームの導入は Benzylresorcin でも防黴力を強化しているが位置によつて差異のある事

I	R=R'=R''=R'''=H	IV	R=R'=R''=H R'''=Cl
II	R=R''=R'''=H R'=Cl	V	R''=R'''=H R=R'=Cl
III	R=R''=R'''=H R'=Br	VI	R=R''=H R'=R'''=Cl

又デクロール誘導体でも亦その位置によつて強弱はあるが何れも強化されるものであると云い得る. 尙本実験で対照の *p*-Oxybenzoësäure-*n*-propylester よりも強力な防黴作用を有しているものとしては, 本実験即ち 4-Benzylresorcin 系の化合物では 6-Chlor-4-benzylresorcin と 5,4'-Dichlor-2,4-dioxydiphenylmethan とがある.

終りに本実験に協力された馬場マス, 岡本 敏, 伊藤義博及び沢口 元の四君に感謝する. 研究費は文部省科学試験研究費を当てたが併せて深甚の謝意を表す.

京都薬科大学

Summary

The molding of soy sauce was already apparent at 8.5th day of the test with the use of 4-benzylresocinol in an approximate concentration of 0.01%. However, its monohalogen derivatives, 6-chloro-4-benzylresorcinol, at ca. 0.005%, and 4'-chloro- and 4'-bromo-2,4-dihydroxydiphenylmethane, at ca. 0.007%, successfully inhibited the growth of mold in soy sauce during a 50-day test period. On the other hand, 2'-chloro-2,4-dihydroxydiphenylmethane, at ca. 0.01% concentration, was not able to stop mold-growth after 42 days. In the dichloro derivatives, 5,4'-dichloro-2,4-dihydroxydiphenylmethane, in a concentration of ca. 0.003%, and 3',4'-dichloro-2,4-dihydroxydiphenylmethane, at ca. 0.007%, were also able to inhibit mold-growth during a 50-day test period. From above results, it is seen that the halogen substitution strengthens antiseptic action although there is a good deal of difference according to the position of the halogens substituted.

(Received December 25, 1950)