過塩素化フエノール類およびその誘導体の応用

―― 殺 虫 効 力 ――

隈　元　実　忠*

APPLICATION OF PERCHLORINATED PHENOLS AND THEIR DERIVATIVES

—— INSECTICIDAL EFFECT ——

Sanetada KUMAMOTO

As a part of research work on the application of perchlorinated phenols, the author of this paper had his experiments on insecticidal effect of several scores of newly prepared chemical compounds. Against two-brooded rice borers, no significant effect could be observed, while against larvae of houseflies, a series of chemical compounds excellently effective was found.

Among derivatives of perchlorinated phenols of o-quinonoid type, cyclopentadiene adducts and their chlorohydrin esters were revealed to have particularly excellent insecticidal effect, while perchlorinated phenols too were found as effective as BHC on the market.

Received June 5, 1961.

1. 緒　　言

有機含塩素化合物が殺虫剤として登場してから，20余年を経過したにすぎないが，DDT, BHC, 環状ジエン系塩素化合物（クロルデン系）[1]などのすぐれた殺虫剤が発見された．

著者は，ポリハロゲン化フエノール類およびその誘導体の合成に関する基礎的研究を進め，フエノール，クレゾール類，キシレノール類からえられる過塩素化フエノール類は，各々環の構造が異る4種類の過塩素化物，すなわち 2, 4- または 2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン環および3-または2-シクロヘキセン-1-オン環のいづれかに帰属することを明らかにした[2]，また，これらの環の構造の異る過塩素化物の中で，2, 4-シクロヘキサジエン-1-オン環の過塩素化フエノール類（O-キノイド型）が反応性が大きく，アルコール類，メルカプタン類，無水マレイン酸，シクロペンタジエン，ピリジン塩基類などとの反応[3)~6)]によつて，各種の誘導体を合成した．そのほか，シクロペンタジエン付加物の誘導体を合成し，数10種類の新しい含塩素化合物をえた．

* 応用化学教室

さて，過塩素化フエノール類の応用として，殺虫剤を目的として試験された化合物は 2, 3, 4, 4, 5, 6-ヘキサクロル-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オンだけで，しかも比較的近年のことである．すなわち，1944年，M. C. Swingle ら[7]によつて，葉喰い昆虫類に対する効力が試験されたのが最初である．その後，ノミ[8]，シラミ[9]，ダニ類[10) 11)]に対して，そのほか一般に殺虫剤としての効力が試験され[12)~18)]，その殺虫効力が認められた．また，白アリ駆除剤としても[16)~18)]，有効な薬剤であると報告されている．しかし，その他の過塩素化フエノール類の殺虫効力については，全く報告されていない．

そこで，さきにのべた数10種類の過塩素化フエノール類およびその誘導体の殺虫効力を二化メイ虫（壮令）とイエバエ（終令幼虫）について実施し，イエバエ終令幼虫に対して，優れた殺虫効力を示す一連の化合物を見出した．

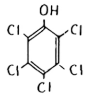
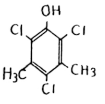
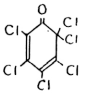
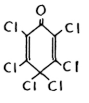
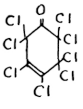
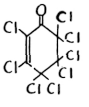
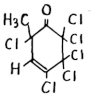
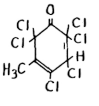
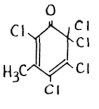
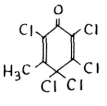
2. 実　　験

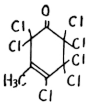
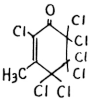
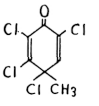
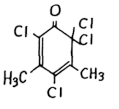
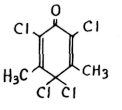
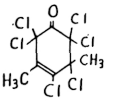
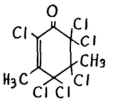
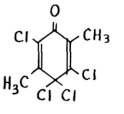
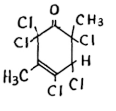
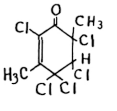
2·1. 供試化合物の化学構造とその性状

供試化合物は A, B, 2つのグループに分けて，試験に供した．A-グループは，フエノール，o-, m-,

p-クレゾール，1, 3, 5-キシレノール，1, 2, 5-キシレノールから合成された過塩素化フエノール類で，2, 4-シクロヘキサジエン-1-オン，2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン，3-シクロヘキセン-1-オン，2-シクロヘキセン-1-オンの中の，いづれかの環構造をもつている過塩素化物である．B-グループは o-キノイド型過塩素化フエノール類の誘導体で，アルコール類，ピリジン塩基類，シクロペンタジエンとの反応によつて合成

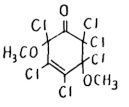
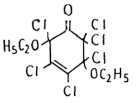
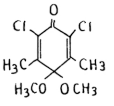
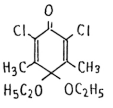
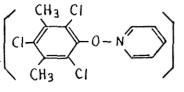
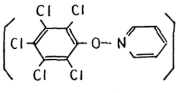
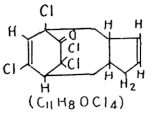
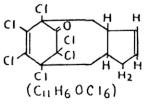
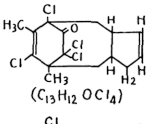
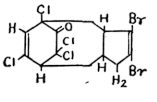
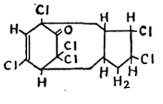
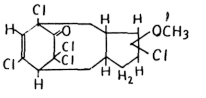
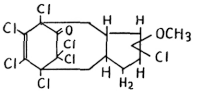
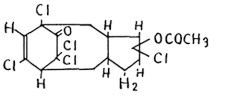
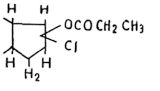
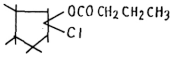
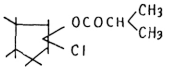
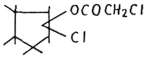
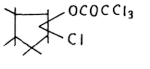
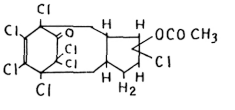
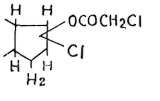
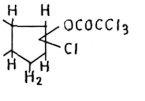
表 1　A-グループ化合物の化学構造とその性状
— 過塩素化フェノール類 —

化合物の整理番号	構造式	融点(℃) 性状
		189～190 無色柱状結晶
		174～175 無色針状結晶
A- 5		51～52 黄色結晶
A- 6		105～106 微黄色結晶
A- 7		103～104 無色透明結晶
A- 8		88～89 無色透明結晶
A-10		111～112 白色結晶
A-14		116～117 白色結晶
A-15		62～63 黄色結晶
A-16		90～91.5 微黄色結晶

化合物の整理番号	構造式	融点(℃) 性状
A-17		101～102 無色透明結晶
A-18		94 無色透明結晶
A-19		104～106 かすかな 微黄色結晶
A-21		79～80 黄色菱形結晶
A-22		106～107 微黄色結晶
A-23		82～83 無色透明結晶
A-24		725～74 無色透明結晶
A-25		54～56 微黄色結晶
A-26		131～132 白色結晶
A-27		96～97 白色結晶

された．特に，Diels-Alder 反応による o-キノイド型過塩素化フエノール類のシクロペンタジエン付加物は，現在，殺虫剤として使用されているクロルデン系化合物[1]に類似した化学構造をもつていることから，シクロペンタジエン付加物の各種誘導体の中には殺虫効力の特にすぐれた化合物が見出されるのではないか

表 2　B-グループ化合物の化学構造とその性状
— O-キノイド型過塩素化フェノール類の誘導体 —

化合物の整理番号	構造式	融点(℃) 性状
B-1		59～59.5 無色透明結晶
B-2		86～87 無色透明結晶
B-3		141～142 無色結晶
B-6		152～153 無色結晶
B-8		$Cl^-\cdot H_2O$ 無色板状結晶
B-9		$Cl^-\cdot H_2O$ 無色針状結晶
B-14	 $(C_{11}H_8OCl_4)$	78～79 無色結晶
B-15	 $(C_{11}H_6OCl_6)$	147.5～148.5 無色結晶
B-19	 $(C_{13}H_{12}OCl_4)$	149.5～150.5 無色結晶
B-21		130.5～131.5 無色透明結晶
B-23		115.5～116.5 無色結晶
B-25		134.5～135.5 無色結晶
B-26		114～115 無色結晶
B-31		150～151 無色結晶
B-32		162～164 無色結晶
B-33		100～102 無色結晶
B-34		133～134 無色結晶
B-37		155～156 無色結晶
B-38		196～202 無色結晶
B-39		139～140 無色結晶
B-45		145.5～147 無色結晶
B-46		168～169.5 無色結晶

と予想して，ハロゲン化，クロルヒドリンエーテル化，クロルヒドリンエステル化[19]などの反応によつて合成したシクロペンタジエン付加物の誘導体も含む．

これらの供試化合物の化学構造（推定構造式を含む）およびその性状をグループに分けて，表1にA-グループを，表2にB-グループを示す．

2·2. 殺虫効力試験

対象害虫は水稲害虫の代表的なものとして，二化メイ虫（越冬壮令幼虫）を，厚生関係害虫としてイエバエ終令幼虫を使用して，殺虫効力を試験した．供試化合物は，すべて有効成分5％の乳剤に調製し，使用に際して適当な濃度に稀釈して試験に供した．

2·2·1. 殺虫効力試験方法

越冬二化メイ虫壮令幼虫およびイエバエ終令幼虫に対する致死効力検定方法は次の通りである．

越冬二化メイ虫壮令幼虫に対する致死効力検定方法：供用された二化メイ虫壮令幼虫の体駆は平均52.5mgの個体で，正常な発育をとげた個体（70～100mg）より，やや小型のものである．

まず，5％乳剤として，あらかじめ調製されたA，B，グループの供試化合物は，それぞれ水で稀釈して，0.1％液および0.05％液とする．一方，径7cmの

表3　A，B-グループ化合物の二化メイ虫，イエバエ幼虫に対する致死効力

供試化合物	乳化状態	死虫率（％）（二化メイ虫壮令幼虫）* 0.1％稀釈液	0.05％稀釈液	（イエバエ終令幼虫）0.01％稀釈液	0.005％稀釈液
トリクロル-1.3 5-キシレノール	良	20.0	6.3	96.7	56.7
A－5	〃	5.0	6.3	80.0	46.7
A－6	〃	35.0	12.5	86.7	43.3
A－7	ヤヤ良	20.0	12.5	83.3	40.0
A－8	良	25.0	9.3	90.0	36.7
A－10	ヤヤ良	15.0	15.6	93.3	46.7
A－14	良	20.0	6.3	76.7	43.3
A－15	〃	10.0	0	80.0	33.3
A－16	〃	15.0	0	83.3	46.7
A－17	ヤヤ良	10.0	0	70.0	23.3
A－18	良	20.0	6.3	76.7	36.7
A－21	〃	5.0	6.3	76.7	36.7
A－22	〃	20.0	6.3	83.3	53.3
A－23	〃	10.0	0	86.7	46.7
A－24	〃	20.0	6.3	86.7	50.0
A－26	〃	5.0	3.1	90.0	46.7
A－27	〃	20.0	6.3	83.3	38.7
B－8	〃	5.0	3.1	33.3	23.3
B－9	〃	5.0	0	23.3	13.3
B－14	〃	5.0	3.1	90.0	60.0
B－15	〃	5.0	6.3	86.7	53.3
B－21	ヤヤ良	0	6.3	43.3	6.7
B－23	〃	5.0	3.1	53.3	6.7
B－52	良	5.0	0	40.0	0
B－26	〃	0	0	33.0	3.3
B－31	〃	5.0	0	83.3	66.7
B－32	〃	5.0	0	70.0	43.3
B－33	ヤヤ良	0	0	66.7	30.0
B－34	良	0	3.1	60.0	23.3
B－37	〃	0	0	100.0	96.7
B－38	ヤヤ良	5.0	3.1	96.7	90.0
B－39	良	5.0	3.1	86.7	63.3
B－45	ヤヤ良	20.0	9.3	100.0	90.0
B－46	〃	15.0	9.3	96.7	83.3
クロン	良		—	—	56.7
BHC乳剤(10％)	〃		25.0	66.7	40.0
ホリドール乳剤(40％)	〃		96.9(0.01％液)	—	—

（註）＊供試虫数は0.1％稀釈液では20匹，0.05％液では32匹である．

腰高シャーレ内の各サンプルの稀釈液に 1.5 分間づつ，二化メイ虫壮令幼虫を浸漬して，水洗後，並シャーレに引き上げて，長さ約 3cm の葉鞘 8 本内にひそませて，シャーレの蓋をする．さらに 25°C の定温器内に放置して 4 日後に生死を判定する．

イエバエ終令幼虫に対する致死効力検定方法：各サンプルは，水で稀釈して有効成分 0.01 %液および 0.005 %液に調製する．径 9cm の並シャーレに，それぞれイエバエ終令幼虫を 30 匹づつ放飼にして，上記の各稀釈液を 3cc づつ滴下して，継続浸漬させる．23°C の定温器内に保管して，滴下処理 24 時間後に死虫を調査する．

2·2·2. 残虫効力試験結果

供試化合物の二化メイ虫壮令幼虫およびイエバエ終令幼虫に対する致死効力を死虫率であらわし，表 3 にまとめて記載する．

$$死虫率(\%)=\frac{死虫数}{供試虫数}\times 100$$

3. 結果および考察

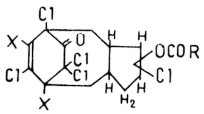
代表的水稲害虫である二化メイ虫に対して，現在多用されている有機燐化合物（いわゆるパラチオン）を有効成分とするホリドール乳剤の 0.01 %液と比較して，供試化合物（A，B，グループ）の 0.1 %および 0.05 %稀釈液（5～10 倍濃度）でも，致死効力はきわめて弱く，期待する殺虫効力は認められない．また，供試化合物と同一濃度の 0.05 %稀釈液で致死効力を試験した BHC 乳剤の死虫率が 25 %であるが，供試化合物中で最も効力のある（A-14）でも，死虫率 15.6 %で，二化メイ虫壮令幼虫に対する殺虫効力は，いづれのグループの化合物も期待できない．

しかし，最も一般的な殺虫効力試験に供されるイエバエ終令幼虫に対する致死効力は見るべきものがある．すなわち，A-グループの過塩素化フェノール類は 0.01 %液（10,000 倍の稀釈液）で，75 %から 100 %近い死虫率を示し，0.005 %液では死虫率は落ちて，30～50 %である．A-グループの中では，トリクロル-1, 3, 5-キシレノールが最もすぐれている．また，過塩素化フェノール類は，いづれも大同小異の致死効力を示し，構造による致死効力の差異は判然としない．しかし，大部分の過塩素化フェノール類が BHC 乳剤，クロン（ペンタクロルフェノールが有効成分）にヒッテキする効力をもつている．

B-グループは o-キノイド型過塩素化フェノール類の誘導体である．（B-8），（B-9）はピリジニウム・クロライドで，殺虫効力は期待できないが，（B-14），（B-15）のシクロペンタジエン付加物は過塩素化フェノール類と同等の殺虫効力を示している．（B-21）～（B-46）はシクロペンタジエン付加物の誘導体である．（B-14）をハロゲン化した（B-21），（B-23）では，かえつて殺虫効力は低下している．クロルヒドリンエーテル化した（B-25），（B-26）では，さらに効力が低下する．しかし，クロルドリンエステル化反応によつて，合成された（B-31）～（B-46）の中に，特にすぐれた殺虫効力を示す化合物が見出された．すなわち，シクロペンタジエン付加物（B-14），（B-15）に低級脂肪酸を溶媒に，t-ブチルハイポクロライトを反応させると，クロルヒドリンエステル化物がえられる．これらの化合物の中，モノクロル酢酸，トリクロル酢酸と t-ブチルハイポクロライトの反応で合成された（B-37），（B-38）および（B-45），（B-46）は，0.01 %稀釈液で 100 %近い死虫率を示し，0.005 %稀釈液でも 90 %前後の死虫率である．特に，（B-37），（B-38），（B-45）などは，0.005 %液の低濃度でも殺虫効力が大きい．その他のクロルヒドリンエステル化物では，脂肪酸が高級になるにしたがつて，殺虫効力は低下するが，（B-31），（B-39）でも過塩化フェノール類および BHC と同等，あるいはそれ以上の殺虫効力を示している．

4. 結　　語

殺虫効力は，二化メイ虫（壮令幼虫）に対しては，いづれの化合物も大した効力は認められない．しかし，イエバエ終令幼虫に対しては，すぐれた効力を有する一連の化合物を見出した．すなわち，o-キノイド型過塩素化フェノール類の誘導体の中で，シクロペンタジエン付加物およびそのクロルヒドリンエステル化生成物がすぐれている．特に，次式の R が CH_2Cl または CCl_3 のものは，0.01 %液で 100 %近い死虫率を示し，0.005 %液でも 90 %程度の死虫率で，市販の BHC 剤以上のすぐれた効力をもつている．



R=CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, iso-C_3H_7, CH_2Cl, CCl_3
X=Cl または H

また，過塩素化フェノール類も BHC に匹敵する効力を示した．

文　献

1) 山本　亮　監修：新農薬研究法 p. 49 (昭33)
2) 隈元：未発表 (昭35. 12. 10, 日化九州支部常会講演)
3) 隈元, 加藤：工化, **60**, 1325～8 (1957)
4) 隈元：工化, **63**, 2168～2170 (1960)
5) 隈元：工化, **64**, 188～191 (1961)
6) 隈元：工化誌投稿中 (第6報), 昭36. 3 受理.
7) M. C. Swingle, A. M. Phillips, J. B. Gahan: *U. S. Dept. Agr., Bur. Econ. Entomol. Plant Quarantine* **E-621**, 134 (1944); *Chem. Abst.*, **39**, 1728 (1945)
8) J. P. Linduska, J. H. Cohran, F. A. Morton: *J. Econ. Entomol.*, **39**, 767 (1946); *Chem. Abst.*, **41**, 3580e (1947)
9) G. W. Eddy, N. B. Carson: *J. Econ. Entomol.*, **39**, 763 (1946); *Chem. Abst.*, **41**, 3576h (1947)
10) H. F. Cross, F. M. Snyder: *Soap Sanit Chemicals*, **25**, No. 2, 135 (1949); *Chem. Abst.*, **43**, 8599h (1949)
11) J. M. Ginsburg: *J. Econ. Entomol.*, **42**, 839 (1949); *Chem. Abst.*, **44**, 1641d (1950)
12) I. M. C. Swingle, J. B. Gahan, A. M. Phillips: *Bur. Entomol. Plant Quarantine*, **E-730**, 57 (1947); *Chem. Abst.*, **42**, 1691f (1948)
13) J. P. Linduska, F. A. Morton: *J. Econ. Entomol.*, **40**, 562 (1947); *Chem. Abst.*, **42**, 1702b (1948)
14) S. Dormal, E. L. Delraux, L. E. Dills, P. E. H. Frear: *J. Econ. Entomol.*, **43**, 915 (1950); *Chem. Abst.*, **45**, 5860h (1951)
15) G. T. Bottoger, A. P. Yerington, S. T. Gertler: *U. S. Dept. Agr., Bur. Entomol and Plant Quarantine*, **E-826**, 23 (1951); *Chem. Abst.*, **46**, 5778d (1952)
16) G. N. Wolcott: *Garribbean Forester*, **6**, 245 (1945); *Chem. Abst.* **39**, 3894 (1945)
17) G. H. Hammond: *Ann. Rept. Entomol. Soc. Ontario*, **1944**, 8～10; *Chem. Abst.*, **42**, 316f (1948)
18) G. N. Wolcott: *J. Econ. Entomol.*, **42**, 273～5 (1949); *Chem. Abst.*, **43**, 6356e (1949).
19) 隈元：日化第14年会講演要旨集, p. 312 (1961)