

農芸用殺菌剤としてのポリハロゲン化フェノール類 およびその誘導体

隈 元 実 忠*

POLYHALOGENATED PHENOLS AND THEIR DERIVATIVES AS AGRICULTURAL FUNGICIDE

Sanetada KUMAMOTO

The author had his experiments on fungicidal effect of several scores of newly prepared chlorinated compounds as perchlorinated phenols, their derivatives and molecular compounds of chlorinated phenoquinone type. Against *Erwina aroideae* and *Saccharomyces cerevisiae*, any compound among them above was found hardly effective, while each of them was revealed effective against *Baccillus subtilis* and *Cladosporium fulrum*. However, any compound among them which was more effective than PCP which is widely available at present could not be found. Nevertheless, some fixed relationship was found existing between chemical composition of perchlorinated phenols and their fungicidal effect against *Baccillus subtilis*.

Received June 5, 1961.

1. 緒 言

過塩素化フェノール類およびその誘導体に関する、従来の応用的研究は殺虫・殺菌剤を目的としたものが大部分であつて、比較的近年のことである。しかし、今日迄に研究されたのは、フェノールの過塩素化物だけで、クレゾール、キシレノールなどの過塩素化物については、全く研究されていない。

農芸用殺菌剤としては、2, 3, 4, 4, 5, 6-ヘキサクロル-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オンが棉実などの種子消毒剤、土壌殺菌剤として有効である¹⁾。そのほか、植物の生長抑制効果も試験された²⁾。オクタクロルフェノールについては、その異性体の区別は、はつきりされないままで、除草剤、種子消毒剤への利用が報告され³⁾⁴⁾、米国では“Oktone”とよばれている。また工業用キシレノール酸のポリ塩素化物を殺菌剤として、特に木材防腐剤に利用することが考慮されている⁵⁾。その他、2, 3, 4, 4, 5, 6-ヘキサクロル-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オンと第1, 第2アミン類との反応によつて、たとえば、4-ベンジルアミノ-2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロル-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オンのような化合物をえて、殺菌剤としての用途をのべて

いる⁶⁾が、二、三の化合物にすぎない。

著者は、殺虫効力試験に供試した過塩素化フェノール類およびその誘導体の殺菌効力試験を実施するとともに、すぐれた殺菌力をもっている塩素化フェノール類と塩素化 p-キノン類とから生成する塩素化フェノキノン分子化合物は、相乗的作用で、さらにすぐれた殺菌剤がえられるのではないかと期待して、あわせて殺菌効力を試験した。さらに、これらの含塩素化合物の殺菌効力と化学構造との関係についての知見をうることが本研究の目的である。

2. 実 験

殺菌効力試験に供試した化合物 A, B-グループは前報⁷⁾と同じであつて、化合物の整理記号も共通である。また、塩素化フェノキノン分子化合物を C-グループとして加えた。

2-1. 塩素化フェノキノン分子化合物

塩素化フェノキノン分子化合物は塩素化 p-キノン類(1分子)と塩素化フェノール類(2分子)とから分子間水素結合によつて、つらなつて生成するものである^{8)~9)}。合成した数10種類の分子化合物の中から、10数種類をえらび、殺菌効力試験に供した。これらの性状は表1の通りである。

* 応用化学教室

表 1 C-グループ化合物の化学構造とその性状
— 塩素化フェノキノン分子化合物 —

化合物の 整理番号	構 造 式	融 点(°C) 性 状	化合物の 整理番号	構 造 式	融 点(°C) 性 状
(A)		109~110 黄輝色針状結晶	C-10	(B)+2	81~82 黄色針状結晶
(B)		175.5~176.5 黄輝色鱗方状結晶	C-13	(B)+2	126~151 橙色長方形結晶
C-1	(A)+2	80~81 橙色板状結晶	C-14	(B)+2	114~115 暗赤色柱状結晶
C-4	(A)+2	141~142 黄色板状結晶	C-15	(B)+2	126~127 深暗赤色柱状結晶
C-5	(A)+2	130~131 赤橙色板状結晶	C-16	(B)+2	125~147 赤色板状結晶
C-6	(A)+2	144~145 深赤色板状結晶	C-25	※ (B)+2	155~181 濃赤色板状結晶
C-8	(A)+2	128~144 橙色板状結晶			

2.2. 殺菌効力試験方法

供試化合物 (A, B, C-グループ) は有効成分 5% の乳剤に調製したものを 100 倍に希釈して使用した。検定菌は、細菌、酵母菌、糸状菌より 4 種類をえらび、試験に供した。

検定菌：細菌として、枯草菌 (*Bacillus subtilis*)

※ (D) ... 2, 5, 6-トリクロル-3-メチル-p-キノン

および軟腐病菌 (*Erwinia aroideae*)、酵母菌としてビール酵母菌 (*Saccharomyces cerevisiae*)、糸状菌としてトマト葉カビ病菌 (*Cladosporium fulrum*) を使用した。

殺菌効力検定試験方法：阻止円法 (寒天平板拡散法、特に薄層円筒法) による。

(阻止円法)

ペトル皿(径12cm)に素寒天 20cc を流しこみ
 固化させる。あらかじめ、パレイショ寒天培地に
 検定菌を混じておき、これを素寒天層の上に、20
 cc 流しこんで種層をつくる。これが固化してか
 ら、その表面上に底のない短い円筒(日本抗生物
 質学術協議会規定のもので、長さ 10mm 外径 8.0
 mm±0.1mm, 内径 6mm±0.1mm の不銹鋼円筒)

数個をしずかにおいて後、培養する。試料(供試
 化合物)の拡散によつて検定菌の発育が抑制さ
 れ、円形の透明な抑制帯(阻止円像)を生ずる。

2.3. 殺菌効力検定試験結果

42 種類の上記 A, B, C-グループ化合物の抗菌性を
 阻止円法によつて試験し、試験結果を表 2 (A, C-グ
 ループ) および表 3 (B-グループ) に示す。

表 2 A, C-グループ化合物の抗菌性検定試験結果

供 試 化 合 物	抗菌阻止円像の直径 (mm) (3 実験平均値)			
	枯 草 菌	軟 腐 病 菌	ビ ー ル 酵 母 菌	ト マ ト 葉 カ ビ 病 菌
ペンタクロルフェノール	25.3 (C)	1.2 (SC)	0.6 (SC)	20.2 (SC)
トリクロル-1,3,5-キシレノール	9.5 (SC)	0.3 (〃)	0.0	2.8 (〃)
A - 5	25.3 (〃)	0.7 (NC)	0.0	16.7 (〃)
A - 6	34.9 (〃)	0.6 (SC)	0.0	15.0 (〃)
A - 7	16.3 (〃)	0.0	0.0	3.7 (〃)
A - 8	18.3 (〃)	0.0	0.0	6.5 (〃)
A - 10	10.8 (〃)	1.1 (SC)	4.5 (NC)	7.4 (〃)
A - 14	8.9 (〃)	0.0	0.8 (SC)	9.0 (〃)
A - 15	11.2 (〃)	0.0	0.4 (〃)	12.5 (〃)
A - 16	13.4 (〃)	0.0	1.6 (〃)	11.8 (〃)
A - 17	9.8 (〃)	0.0	0.0	2.5 (〃)
A - 18	10.5 (〃)	0.0	0.8 (SC)	4.7 (〃)
A - 19	7.7 (NC)	1.7 (SC)	2.3 (NC)	16.1 (〃)
A - 21	9.5 (SC)	0.0	0.0	3.2 (〃)
A - 22	10.4 (NC)	0.3 (SC)	0.9 (C)	7.1 (〃)
A - 23	8.5 (〃)	0.0	1.2 (SC)	4.0 (NC)
A - 24	9.0 (〃)	0.0	1.5 (〃)	5.4 (〃)
A - 25	8.2 (〃)	0.0	1.6 (NC)	18.6 (SC)
A - 26	5.9 (〃)	0.0	2.3 (〃)	16.1 (〃)
A - 27	6.0 (SC)	0.0	2.5 (SC)	17.7 (〃)
(A)	8.4 (〃)	0.0	0.0	0.6 (C)
(B)	9.4 (〃)	1.1 (NC)	0.0	5.6 (SC)
C - 4	17.9 (C)	0.6 (SC)	1.0 (SC)	15.3 (〃)
C - 5	11.3 (SC)	0.5 (〃)	0.0	0.4 (〃)
C - 6	10.0 (〃)	0.8 (〃)	0.0	5.6 (〃)
C - 8	7.6 (〃)	0.0	0.0	0.0
C - 13	21.4 (C)	0.7 (SC)	0.7 (SC)	15.1 (SC)
C - 14	11.0 (SC)	0.4 (NC)	0.0	7.2 (〃)
C - 15	10.1 (NC)	1.0 (SC)	0.0	5.8 (〃)
C - 16	8.5 (SC)	0.5 (NC)	0.0	1.5 (〃)
C - 25	9.4 (〃)	0.5 (〃)	0.0	1.8 (〃)
*対照薬剤 { ク ロ ン	31.1 (〃)	1.1 (SC)	8.9 (NC)	27.5 (〃)
{ 昇 コ ウ	—	24.5 (C)	—	—
{ ニ リ ッ ト	—	—	—	27.3 (C)

* (註) クロン(PCPNa 塩 90%) : 1800 倍稀釈液, 昇コウ(試薬特級) : 1000 倍液, ニリット
 (15%水和剤) : 400 倍液。

(C), (SC), (NC) は阻止円辺(帯)の鮮明度をあらわす。

(C)…鮮明, (SC)…半鮮明, (NC)…不鮮明。

表 3 B- グループ化合物の抗菌性検定試験結果

供試化合物	抗菌阻止円像の直径 (mm) (3 実験平均値)			
	枯 草 菌	軟 腐 病 菌	ビ ー ル 酵 母 菌	ト マ ト 葉 カ ビ 病 菌
B - 1	7.2 (SC)	0.0	0.0	0.0
B - 2	6.8 (")	0.0	0.0	0.0
B - 3	7.9 (")	0.0	0.0	0.0
B - 6	7.2 (")	0.0	0.0	0.0
B - 8	6.9 (")	0.0	0.0	1.1 (SC)
B - 9	9.2 (")	0.0	0.0	0.0
B - 14	8.4 (")	0.0	0.0	0.0
B - 15	9.7 (")	0.0	0.1 (SC)	0.0
B - 19	7.6 (")	0.0	0.0	0.0
B - 21	7.9 (")	0.0	0.0	0.0
B - 23	7.3 (")	0.0	0.0	0.0
B - 25	7.2 (")	0.3 (SC)	0.0	0.0
B - 26	7.2 (")	0.0	0.0	0.0
B - 31	6.8 (")	0.0	0.0	0.0
B - 32	7.5 (")	0.0	0.0	0.0
B - 33	7.6 (")	0.0	0.3 (SC)	0.0
B - 34	7.9 (")	0.1 (SC)	0.4 (")	0.0
B - 37	7.1 (")	0.3 (")	0.0	0.0
B - 38	7.2 (")	0.0	0.0	0.0
B - 39	7.0 (")	0.0	0.0	0.0
B - 45	7.3 (")	0.3 (SC)	0.0	0.0
B - 46	7.5 (")	0.0	0.0	0.0

3. 結果および考察

A, C-グループの化合物は過塩素化フェノール類および塩素化フェノキノン分子化合物であるから、現在、殺菌剤として多面的用途をもっているペンタクロルフェノール (PCP) を基準にして、その抗菌性を比較する。表2の結果から、軟腐病菌、ビール酵母菌に対しては、A, C-グループともにほとんど効力はない。また、PCPは枯草菌、トマト葉カビ病菌に対して、殺菌効力が大である。

まず、A-グループの化合物について、枯草菌、トマト葉カビ病菌に対する抗菌性をPCPを基準にして比較検討する。枯草菌に対しては、p-キノイド型過塩素化フェノール (A-6) が PCP より、すぐれた抗菌性を示しただけで、o-キノイド型過塩素化フェノール (A-5) が PCP と同等の抗菌性を示している。その他の過塩素化フェノール類は、いずれも PCP より劣る結果であつた。フェノール、m-クレゾール、1, 3, 5-キシレノールなどの各々4種類の環の構造が異なる過塩素化物について、抗菌性を比較すると、環の構造の相異によつて規則的である。すなわち、2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン環 (p-キノイド型) の過塩素化フェノール類が最も抗菌性が大きく、つぎに 2, 4-シク

ロヘキサジエン-1-オン環、2-シクロヘキセン-1-オン環、3-シクロヘキセン-1-オン環の順に抗菌性は低下することがわかつた。また、過塩素化フェノール類の中では、過塩素化フェノールが最も効力が大きく、クレゾール類、キシレノール類の順に抗菌性は低下するが、メチル基の結合位置による差異は判然としない。

トマト葉カビ病菌に対しては、1, 2, 5-キシレノール過塩素化物が過塩素化フェノール以上の効力があり、PCPに近い効力が認められた。しかし、過塩素化フェノール類の化学構造と抗菌性との関係について、規則性は認められない。

C-グループの塩素化フェノキノン分子化合物についても、(C-4)、(C-14)のように構成成分の一つが PCP であるものは、枯草菌、トマト葉カビ病菌に対して、かなり効果的で、フェノール成分の抗菌性が、そのままあらわれている。すなわち、各分子化合物の構成成分である塩素化 p-キノン成分と、ハロゲン化フェノール類成分の相乗の効果は期待できない。

過塩素化フェノール類の中には、枯草菌、トマト葉カビ病菌に対して、かなり優れた殺菌効力を示す化合物があるが、枯草菌に対して、ヘキサクロル-2, 5-シクロヘキサジエン-1-オン (A-6) が PCP より強力なだけで、総合的に PCP 以上の殺菌効力をもつた化合

物は見出されなかつた。

4. 結 語

現在、殺菌剤として多面的用途をもっている PCP と同じように、枯草菌、トマト葉カビ病菌 に対しては、相当効果的な化合物が過塩素化フェノール類の中に見出されたが、両方の菌、病菌に対して、PCP 以上の抗菌性を示す化合物はない。PCP などの過塩素化フェノール類を、さらに過塩素化することによつて、抗菌性の増大を期待したが、p-キノイド型過塩素化フェノール類以外は、過塩素化する（シクロヘキセン環になる）ことによつて、むしろ、抗菌性は低下することがわかつた。また、過塩素化フェノール類の環の構造と抗菌性（枯草菌について）との関係について、一定の規則性が見出された。しかし、これらの過塩素化フェノール類は、かなりすぐれた抗菌性をもつていて、しかも殺虫効力もあるので、何らかの特徴ある用途が期待できるものと考ええる。

また、すぐれた殺虫効力を示すシクロペンタジェン

付加物およびその誘導体も、殺菌効力はほとんど認められなかつた。

文 献

- 1) H. E. Thompson, C. P. Swanson, A. G. Norman: *Botan. Gaz.*, **107** 476 (1946); *Chem. Abst.*, **41** 3910c (1947)
- 2) J. Ziegler: *U. S. P.* 2, 833, 669 (1958); *Chem. Abst.*, **52** 14172e (1958)
- 3) W. D. Stewart, Brecksville, J. H. Standen: *U. S. P.* 2, 657, 126 (1953); *Chem. Abst.*, **48** 944 (1954)
- 4) S. S. Woltz: *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, **69** 549 (1957); *Chem. Abst.*, **52**, 4091i (1958)
- 5) H. Müller, H. Linde: *Chem. Tech. (Berline)*, **8**, 382~386 (1956); *Chem. Abst.*, **51**, 3075g (1957)
- 6) Badische Aniline & Soda-Fabrik: *Brit. P.* 716, 020 (1954); *Chem. Abst.*, **49**, 3463h (1955)
- 7) 隈元：鹿児島大学工学部研究報告, **1**, 110~115 (1961).
- 8) 隈元：鹿大工学部紀要, **9**, 155~159 (1960)
- 9) 隈元：工化誌投稿中 (昭和 36 年 3 月受理)