パラ低級アルキル置換フェノール及びそれらの塩素化合物の植物成長調節活性

誌名	明治大学農学部研究報告 = Bulletin of the Faculty of Agriculture, Meiji University
ISSN	04656083
著者名	進藤,登 猪瀬,勝仁 代田,雅子
発行元	明治大学農学部
巻/号	79号
掲載ページ	p. 61-67
発行年月	1988年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

明治大学農学部研究報告　第79号（1988）61～67

〔研究ノート〕

パラ低級アルキル置換フェノール及びそれらの塩素化合物の植物成長調節活性

進藤　登・猪瀬勝仁*・代田雅子**

（昭和63年1月8日受理）

Plant Growth Regulating Activity of *para* Substituted Lower Alkyl Phenols and Their Chlorinated Compounds

Noboru SHINDO, Katsuhito INOSE and Masako SHIROTA

Synopsis

Chlorinated compounds of 4-substituted lower alkyl phenols were synthse sized. These alkyl groups were methyl, ethyl, isopropyl, and tertiary-butyl groups. These compounds were tested for germination of rice, radish, and lettuce and also for spray test of rice, barnyardgrass, green foxtail, radish and cucumber.

The result of studies showed that there was not strong activity of plant growth regulator and also there was not clear relationship between chemical structure and biological activity.

Ⅰ　緒　　言

2,4-D，MCP の植物生理活性が発表されて以来多くのフェノキシ酢酸系化合物や，それらの原料フェノールに関する報告がなされているが，これらの多くはパラ位に塩素の入ったフェノールの報告である。本報のように低級アルキル基の入った報告は少なく殊にイネに対する作用についての報告は殆んどない。本報ではパラ位にメチル，エチル，イソプロピル，ターシャリブチル基を導入したフェノールを塩素化し，一塩素化物，二塩素化物を合成し，IR，NMR にて構造を確認した。次にこれらの化合物をイネ，ダイコン，レタスについて発芽，発根試験を行ない植物への生理活性を調べ，さらにイネ，ヒエ，エノコログサ，ダイコン，キウリに対し茎葉散布試験を実施し，これらの化合物の植物に対する生理活性を検討した。これらの結果をまとめると2,4-D，MCP のような強い抑制活性を示したものはなく若干の化合物は伸長促進，生体重の増加を示した。

現住所：* 八州化学工業株式会社
** 三井サイナミッド株式会社

Ⅱ　化合物の合成

Phenol を 40～155°C の範囲で塩素化すると OH 基の持つ *ortho para* 配向性のため 2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2.6-dichlorophenol, 2,4,6-trichlophenol の5種の化合物ができるが mono chlorophenol の段階では主として *para* 体と *ortho* 体との混合体ができる。

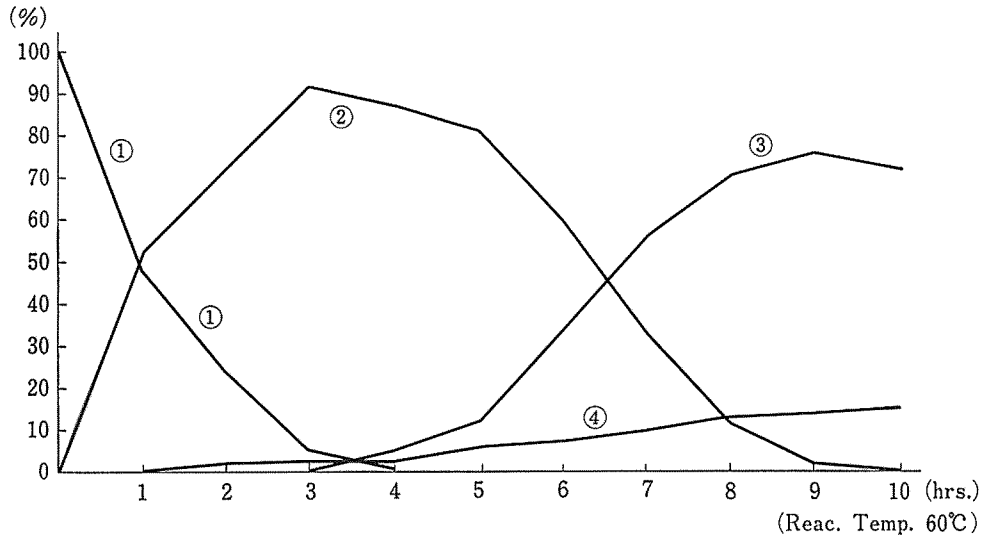
本報のように *para* 置換 alkyl 基の場合の塩素化は, alkyl 基の *ortho*, *para* 配向性より OH 基の配向性が強いことと, alkyl 基の立体障害の作用も考えられ, Halogen は2位, 次に 2,6 位と置換する傾向が確認された。

合成は直射日光を避けドラフト内で合成した。合成実験は定時間毎に僅かにサンプリングをして GC により生成物の割合を測定し曲線を作図し, ピーク附近のサンプルを採取し精製した。(使用したガスクロマトグラィフーは GC-4 A, FID, column：10%シリコン DC-200, 3 mm × 2 m, ガラス製)

次に実験例として *p*-isopropylphenol の塩素化について述べる。

500 m*l* の4つ口フラスコに *p*-isopropylphenol 68.34 g ($^1/_2$ mol) を入れ水浴の温度を 60°C に保ち触媒なしで塩素ガスを撹拌条件で反応させた。反応開始後30～40分位から, うす茶色になるが透明であった。反応は1時間ごとに GC 分析用のサンプリングを続け13時間で打切った。こ

Fig. 1　Production curve of chlorinated isopropylphenol



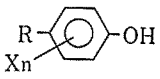
① Isopropylphenol (Row materal)
② 2-Chloroisopropylphenol
③ 2,6-Dichloro isopropylphenol
④ Unknown compound

結果反応が進むにつれて 2-chloro-*p*-isopropylphenol が生じ，これが極大量になった頃 2,6-*p*-isopropylphenol が生成し始め，更に僅かであるが反応開始後より未知の不純物も若干増加していることも判明し，phenol の塩素化の場合と同様混合体が生成することが明らかとなった。(Fig. 1 参照)

また反応温度を 120°C にした場合，反応温度 60°C で触媒 $AlCl_3$ を用いた場合についても実験したが，反応時間は短かくなるが生成曲線の様子には大差なかった。

精製は減圧蒸留により分留し，さらにこれをウイドマー型精留管を用いて減圧蒸留により分離した。しかしこれもガスクロマトグラフによると不純物が多少含まれているためカラムクロマトグラフィーで精製を行なった。少量であるが，未知不純物の中には針状結晶のあるものがあり，これはヘキサンで再結晶させ，NMR で調べると isopropyl 基がはずれ trichlorophenol と推定された。次に合成した化合物を Table 1 に示した。

Table 1 List of compound

General formula 

Cord No.	Compound		Reaction condition		bp °C/mm Hg
	R	Xn	Temp (°C)	Hours	(mp °C)
PP-1	4-Me	H	——	——	—— ——
PP-2	4-Me	2-Cl	5～10	4.0	52.7～52.9/1.1
PP-3	4-Me	2,6-Cl_2	10～15	9.2	63.5/0.15
PP-4	4-Et	H	——	——	—— ——
PP-5	4-Et	2-Cl	40～45	6.0	44.8～45.7/0.13
PP-6	4-Et	2,6-Cl_2	25～30	13.0	96.2～97.5/0.68
PP-7	4-iPr	H	——	——	—— ——
PP-8	4-iPr	2-Cl	5～10	22.5	63.8～64.3/0.34
PP-9	4-iPr	2,6-Cl_2	2～10	30.5	78.2～80.0/0.09
PP-10	4-tBu	H	——	——	—— ——
PP-11	4-tBu	2-Cl	60～62	2.3	54.1～54.8/0.12
PP-12	4-tBu	2,6-Cl_2	60～62	4.0	(48.1～48.9)

Remarks : CCl_4 was used as a solvent

Ⅲ 生 物 試 験

A．発芽発根試験（発芽時期における試験）

実験には下記の 3 種の種子を用いた。

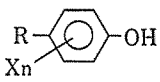
ダイコン（*Raphanus sativus L.* cv. Kommet：サカタ種苗）

レタス（*Lactuca sativa L.* cv. Pennlake：サカタ種苗による米国よりの輸入品）

イ　ネ (*Oryzae sativa L.* cv. Nipponbare)

実験方法：フェノール誘導体12種のエタノール溶液（0.1, 1, 10, 100 ppm の4段階濃度のもの）を調整し，次にペトリ皿（内径 8.5 cm）の底に沪紙を敷き，これに供試薬剤のエタノール溶液を滴下した後エタノールを風乾蒸発させた。（各被検定種子に対するエタノール溶液量は

Table 2 Germination test

General formula 

Root elongation

Cord No.	Compound		Rice				Radish				Lettuce			
	R	Xn	ppm 0.1	ppm 1	ppm 10	ppm 100	ppm 0.1	ppm 1	ppm 10	ppm 100	ppm 0.1	ppm 1	ppm 10	ppm 100
PP-1	4-Me	H	0	1	1	1	0	0	0	2	1	0	0	3 K
PP-2	4-Me	2-Cl	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	1
PP-3	4-Me	2, 6-Cl_2	Es	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
PP-4	4-Et	H	1	1	1	1	0	0	0	Es	1	0	0	2 K
PP-5	4-Et	2-Cl	0	0	0	0	0	1	1	0	1	1	0	0
PP-6	4-Et	2, 6-Cl_2	1	1	2	3	0	Es	Em	0	0	Es	Es	1
PP-7	4-iPr	H	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
PP-8	4-iPr	2-Cl	0	1	1	1	1	0	0	1	0	Em	1	1
PP-9	4-iPr	2, 6-Cl_2	1	2	2	4	1	1	Es	0	0	Es	Es	3
PP-10	4-tBu	H	1	2	2	1	0	1	0	0	0	0	1	0
PP-11	4-tBu	2-Cl	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
PP-12	4-tBu	2, 6-Cl_2	0	1	2	4	0	0	1	0	2	2	1	2
ref.	H	2, 4-Cl_2	1	1	1	2	0	0	0	1	Es	0	0	2

Remarks K: Change in color at the tip of root

Shoot elongation

Cord No.	Compound		Rice				Radish				Lettuce			
	R	Xn	ppm 0.1	ppm 1	ppm 10	ppm 100	ppm 0.1	ppm 1	ppm 10	ppm 100	ppm 0.1	ppm 1	ppm 10	ppm 100
PP-1	4-Me	H	1	2	2	2	0	0	0	1	0	0	0	2
PP-2	4-Me	2-Cl	0	0	0	0	2	2	1	1	0	0	1	1
PP-3	4-Me	2, 6-Cl_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PP-4	4-Et	H	1	1	1	1	0	0	0	Es	1	1	0	0
PP-5	4-Et	2-Cl	0	1	1	0	2	2	2	2	0	1	0	0
PP-6	4-Et	2, 6-Cl	1	1	1	1	0	Es	0	0	0	0	Es	0
PP-7	4-iPr	H	0	0	1	0	0	0	Es	Es	0	0	0	1
PP-8	4-iPr	2-Cl	0	0	0	0	2	2	2	2	0	1	1	1
PP-9	4-iPr	2, 6-Cl_2	1	1	1	2	0	0	Es	Es	0	0	0	2*
PP-10	4-tBu	H	1	1	1	1	0	0	Es	0	0	Es	0	0
PP-11	4-tBu	2-Cl	0	0	0	0	1	1	1	0	Fs	0	1	1
PP-12	4-tBu	2, 6-Cl_2	0	0	0	2	2	1	2	2	1	1	1	2
ref.	H	2, 4-Cl_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	Es	1

Remarks *: Auxin activity

の次表に示す。)

エタノールが充分に蒸発した後，先に加えたエタノール溶液と同量の界面活性剤 Tween 80 の 100 ppm 水溶液を加えた。これらの供試薬剤溶液は24時間放置後に実験に供した。

被検定種子	エタノール溶液	Tween 80
ダイコン	4 m*l*	4 m*l*
レタス	3 m*l*	3 m*l*
イネ	5 m*l*	5 m*l*

コントロールとして供試薬剤の入っていないエタノールを用い，同じ条件で調整した。ペトリ皿は各濃度2枚ずつ，コントロールは1回の試験につき6枚準備した。

種子の発芽前処理はイネのみ1％のベンレートで消毒したものを用い，常法通り僅かな水を入れ，ダイコン，レタスは24時間，イネは96時間グロースチャンバーの中で発芽を促進させた。つぎにわずかに発芽した（1mm 以下）均一状態の種子をダイコン，レタスは12粒ずつ，イネは14粒ずつをとって前述のように準備したペトリ皿に入れ，温度 25°C，湿度50～60％のグロスチャンバーの中に常法通り入れ，ダイコンは48時間，レタスは72時間，イネは96時間放置した。測定は茎と根の伸長を mm 単位で測定した。この時コントロールと比較し色，形態等の異常の有無も観察した。これらの測定結果は Table 2 に示した。活性の強さは6段階表示とした。(コントロール) 0<1<2<3<4<5 (枯死)

なお伸長効果はコントロールに較べて El (150% 以上)，Em (130～149%)，Es (110～129%) と符号で示した。

B．茎葉処理試験（散布試験）

土壌消毒：培養土をオートクレーブで1.2気圧，120°C，1時間加熱殺菌した。

供試植物：イネ，ダイコンは前述の同じ種子のものを用い，さらに次の種類を追加した。

ノビエ (*Echinochloa crus-gailli,* Barnyardgrass)

エノコログサ (*Setaria viridis,* Green foxtail)

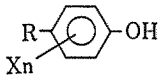
キウリ (*Cucumis sativus* cv. Oji，サカタ種苗)

これらの中，ノビエ，エノコログサは学内で採集した。

成育，試験条件：ポットに播種し，1～1.5葉期の頃間引をし生育状況の揃った苗を3本残しこれを3.5葉期まで育てこれに所定濃度の薬剤と界面活性剤の入った試験液を葉面一面に散布し，3週間後に調査測定した。

測定は草丈，生体重（地上部のみ）は無処理区を100とし，パーセント値で示し，それを前述の6段階（0～5）の数字で表示した。伸長程度も前述の記号で示した。これらの結果は

Table 3 Spray test

General formula 

Spray Nov. 26 (1986)
Check Dec. 17 (1986)

Cord No.	Compound		Conc.	Rice		B. G.		G. F.		Radish		Cucumber	
	R	Xn	ppm	L	W	L	W	L	W	L	W	L	W
PP-1	4-Me	H	500	0	Es	Es	El	1	Es	0	Es	2	1
			1,000	0	Es	0	1	Es	Em	0	Es	1	0
PP-2	4-Me	2-Cl	500	1	1	Em	El	Es	El	0	1	1	0
			1,000	Es	El	0	2	0	1	0	1	2	2
PP-3	4-Me	2,6-Cl_2	500	1	Em	1	1	0	El	1	2	1	1
			1,000	0	Es	0	0	0	El	1	2	0	Em
PP-4	4-Et	H	500	0	El	0	0	0	0	0	0	2	3
			1,000	1	3	0	Es	2	1	0	0	2	2
PP-5	4-Et	2-Cl	500	0	Es	0	2	0	1	0	Es	1	2
			1,000	0	0	1	3	Es	Em	0	0	1	2
PP-6	4-Et	2,6-Cl_2	500	0	Es	Es	Es	1	2	0	2	0	El
			1,000	0	0	Es	2	0	1	1	2	0	El
PP-7	4-iPr	H	500	1	0	1	3	1	2	Es	Es	1	1
			1,000	1	1	0	Es	0	3	1	Es	0	0
PP-8	4-iPr	2-Cl	500	Es	El	Es	Em	2	2	0	0	2	2
			1,000	1	0	2	1	1	1	Es	Es	2	2
PP-9	4-iPr	2,6-Cl_2	500	Es	Em	0	0	0	Es	0	1	1	0
			1,000	0	0	0	2	0	0	0	0	1	1
PP-10	4-tBu	H	500	0	1	1	2	0	0	0	Es	0	Es
			1,000	1	1	1	1	Es	El	1	0	1	2
PP-11	4-tBu	2-Cl	500	0	1	Es	Es	1	0	0	0	1	1
			1,000	0	Es	Es	1	0	0	0	1	0	El
PP-12	4-tBu	2,6-Cl_2	500	1	2	Es	0	0	0	0	0	1	1
			1,000	0	Es	0	2	1	El	0	0	2	2

Remarks L: Length W: Dry weight
Control (no harm) 0<1<2<3<4<5 (die)
B. G. Barnyard grass G. F. Green foxtail

Table 3 に示した。

Ⅳ 結果と考察

A. 発芽発根試験

(1) 根の抑制効果は 2,4-D, MCP に比べて一般に非常に弱く 0.1～10 ppm の濃度では認められず, 100 ppm の濃度で, PP-9 (4-iPr, 2,6-Cl_2), PP-12 (4-Cl_2) がイネに対し強い抑制効果を示したがダイコンには抑制効果がなかった。レタスの場合, 根の先端が褐色に変色するも

のがハロゲンの入っていない PP-1 (4-Me, H), PP-4 (4-Et, H) の 100 ppm 濃度にみられた。伸長促進作用はダイコン，レタスにおいてで PP-6 (4-Et, 2,6-Cl_2), PP-8 (4-iPr, 2-Cl) で認められたが，イネには伸長作用を示さなかった。

(2) 茎葉処理試験では抑制効果は弱く，500～1,000 ppm の濃度で伸長作用を示すものが一般に多い傾向を示した。

草丈の伸長については PP-2 (4-Me, 2-Cl) がノビエに対し弱い伸長 (130%) を示した。生体重については 150% 以上の増加を示したものは 500 ppm 濃度の場合イネでは PP-4 (4-Et, H), PP-8 (4-iPr, 2-Cl), ノビエの場合では PP-1 (4-Me, H), PP-2 (4-Me, 2-Cl), エノコログサの場合 PP-2 (4-Me, 2-Cl), PP-3 (4-Me, 2,6-Cl_2), キウリの場合 PP-6 (4-Et, 2,6-Cl_2), であり 1,000 ppm の濃度の場合はイネでは PP-2 (4-Me, 2-Cl), エノコログサの場合 PP-3 (4-Me, 2,6-Cl_2), PP-10 (4-tBu, H), pp-12 (4-tBu, 2,6-Cl_2) キウリではPP-6 (4-Et, 2,6-Cl_2), PP-11 (4-tBu, 2-Cl) であった。なお単子葉植物に重量増加を示したものには *p*-CH_3 系統の化合物が多い傾向を示した。

以上の結果より本系統の化合物は多少生体重の増加作用を示すものがあるが，強い除草作用，植物調節作用を示す化合物は見出せなかった。また *p*-arkyl の CH_3, C_2H_5, iPr, tBu の基と植物生理活性との相関はみられなかった。なお高濃度でも薬害のない化合物があるので，これらのフェノール類の殺菌作用も興味ある課題と考えられるので別の機会に検討したい。

V 謝　　辞

本研究の合成，分析，生物試験などに協力のあった旧研究室員の秋山洋氏及び朝光奈緒子氏に感謝の意を表します。