

# 除草剤としてのPCP誘導体について

迫 村 寿 男  
角 田 博  
高 尾 忠 行

## Pentachlorophenol Derivatives as Weed Killers

Toshio Sakomura  
Hiroshi Tsunoda  
Tadayuki Takao

Nine derivatives were prepared for the purpose of the present studies, and a series of tests were made for the herbicidal effect of each. The assessment of the effectiveness was made on the effectiveness of each derivative on the inhibition of the plant growth and weed seedicide.

The solubility of these compounds in water was low, and the range of their vertical movement in the soil was narrow. Their herbicidal effects were, however, found to be about equal to or less than that of pentachlorophenol.

Among the compounds so tested, amine salts exhibited the highest activity of all, while the salts were found to be more effective than the esters.

It was also found that the protection or covering of the free hydroxyl group generally reduced the herbicidal activity of the compounds, showing that it is indispensable to have pentachlorophenxy portion in the molecule to be ionic for the compounds to produce herbicidal effects.

### 1. ま え が き

除草剤としてのPCPは、「ノビエ」その他の雑草駆除に卓効を有するが、一方、欠点として魚毒性が大きいこと、土壌中における移動性がやや大きく、水稻初期生育の抑制が認められること、土壌中における分解、不活性化が比較的早いこと、さらには刺戟臭が強いことなどがあげられる。著者らの二人は、PCP塩加磷安として造粒すれば、それらの欠点のいくつかを軽減出来る可能性のあることを別報に報告したが、その原因の一つとしてPCPの形態が水に難溶性のフェノール型である点に注目し、これにヒントを得て、除草効果の顕著で、欠点のより少ない除草剤の探索を目的として、9種類のPCP誘導体を合成した。

これら誘導体は、エステル、塩およびアルコール類であるが、そのほとんどは既知の化合物であり、その中の

いくつかのものについては、殺菌力および殺虫効果が検討されている。たとえば、アミン塩については、その殺菌力に関する特許<sup>1)2)</sup>があり、エステルの殺菌力については Rosen らの報告<sup>3)</sup>がある。また、そのサルホネートの殺虫力については、太田の報告<sup>4)</sup>があり、アルコール類の殺虫力および殺菌力に関する特許<sup>5)</sup>も知られている。しかしながら、これら誘導体の除草力については、クロル酢酸のエステルの効果が報告されている<sup>6)</sup>他はほとんど知られていない。

著者らは、PCP誘導体の溶解度および除草剤としての効力を検討するとともに、土壌中におけるその移動性について考察した。

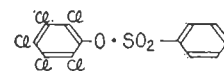
### 2. 実 験 の 部

#### [1] PCP誘導体の合成

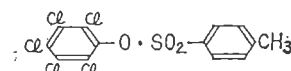
合成された9種類のPCP誘導体を表1に示す。

表1 合成したPCP誘導体

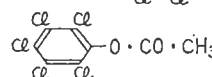
(1) pentachlorophenyl benzenesulfonate



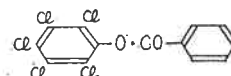
(2) pentachlorophenyl p-toluenesulfonate



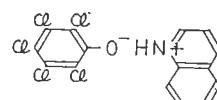
(3) pentachlorophenyl acetate



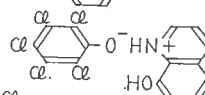
(4) pentachlorophenyl benzoate



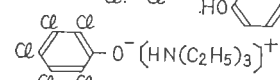
(5) quinoline salt of pentachlorophenol



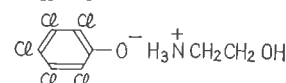
(6) 8-hydroxyquinoline salt of pentachlorophenol



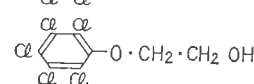
(7) triethylamine salt of pentachlorophenol



(8) ethanolamine salt of pentachlorophenol



(9) pentachlorophenoxy ethanol



これらの誘導体は以下の方法によって合成、再結したが、融点測定の結果は文献値とよく一致したので、該化合物であることを確認した。また ethanolamine salt については、元素分析および赤外線吸収スペクトルの結果から該化合物であることを確認した。なおこれら誘導体の再結収量は理論値に対し30~67%の範囲にあった。

## (1) benzenesulfonate の合成

種々の合成法があるが、Rosen の特許<sup>7)</sup>記載の方法に準じた。すなわち、80ml のピリジンに 20g (0.075mol) のPCP (ベンゾールにより再結したもの) を溶解し、これに 13.0g (0.074mol) の benzene sulfonyl chloride を徐々に加え、30°C 以下で攪拌しながら2時間反応させた後、混合物を水に注ぎこみ、生成した結晶をろ過、5%炭酸ソーダ溶液で洗浄し、酢酸エチルより再結した。m.p. 158°C (文献値 158—8.5°C)

## (2) p-toluene sulfonate の合成

ピリジン 100ml に再結PCP 20.0g を溶解し、これに 15.0g (0.079mol) の p-toluene sulfonyl chloride を徐々に加え、以下(1)の場合と全く同様にして結晶を得、酢酸エチルより再結した。m.p. 157°C (文献値 157—8°C)

## (3) acetate の合成

ピリジン 100ml に再結PCP 27.0g (0.102mol) を溶解し、これに無水酢酸 11.3g (0.102mol) を加え、40°C で1時間反応させた後、反応液を水にそそぎこみ、生成した結晶をろ過、炭酸ソーダ溶液で洗浄後、酢酸エチル

より再結した。m.p. 151.5—2.5°C (文献値 151—1.5<sup>8)</sup>, 151.5—2°C<sup>9)</sup>)

## (4) benzoate の合成

ピリジン 95ml に再結PCP 30.0g (0.113mol) を溶解し、これに 16.5g (0.118mol) の benzoyl chloride を徐々に加え、15分間加温後、反応液を水にそそぎこみ、生成した結晶をろ過、炭酸ソーダ溶液で洗浄後、酢酸エチルより再結した。m.p. 162°C (文献値 162—2.5°C<sup>8)</sup>)

## (5) quinoline salt の合成

この場合も前記 Rosen の方法に準じた。すなわち、400ml のベンゼンに再結PCP 35.0g (0.131mol) を溶解し、これに 100ml のベンゼンに quinoline 17.0g (0.131mol) を溶かした液を徐々に加えた後、ベンゼンを最初の量の約1/2まで留出し、7°C まで冷却すると結晶が得られた。乾燥後n-ヘキサンより再結した。m.p. 113°C (文献値 113°C)

## (6) 8-hydroxyquinoline salt の合成

500ml のベンゼンに 0.112 mol の再結PCP を溶解し、これに 100ml のベンゼンに 0.112mol の 8-hydroxyquinoline を溶かした液を加えた後、ベンゼンを最初の量の約1/2まで留去し、10°C まで冷却すると結晶が得られた。乾燥後ベンゼンより再結した。m.p. 110—2.5°C (文献値 112.5—3.5°C)

## (7) triethylamine salt の合成

200ml のエーテルに再結PCP 0.1 mol を溶解し、これに 0.1mol の triethyl amine を加え、40°C で還流し

ながら1時間反応させた後、エーテルを最初の量の約 $\frac{1}{4}$ にまで留去し、氷冷すると結晶が得られた。エタノール-水より再結した。m.p. 134—5°C (文献値 134—5°C)

#### (8) ethanolamine salt の合成

400ml のエーテルに再結 PCP0.1mol を溶解し、これに 0.1mol の ethanolamine を加え、40°Cで1時間還流させた後、エーテルを最初の量の約 $\frac{1}{4}$ にまで留去し、氷冷すると結晶が得られた。エタノール-水より再結した。m.p. 191—2.5°C。元素分析の結果を表2に示す。

表2 ethanolamine salt の元素分析

理論値	C : 29.34%	H : 2.46%
分析値	C : 29.11%	H : 2.31%

#### (9) phenoxyethanol の合成

「Organic syntheses」<sup>10)</sup>を参考にして次のように行った。メタノール 100ml に金属ナトリウム 0.1mol を溶解し、これに PCP0.1mol を加える。しばらく加温後、メタノールを減圧、留去した。次にジメチルホルムアミド 100ml およびエチレンクロルヒドリン 0.15mol を加えて 100°C で加熱、かくはんしながら8時間反応させた。冷却後、水50~60 ml を加えてエーテルで抽出し、そのエーテル溶液を5%苛性ソーダ溶液で洗浄し、エーテルを留去した。得られた結晶はn-ヘキサンより再結した。m.p. 92—3°C (文献値 92—4°C)

## [2] PCP誘導体の溶解度

### 〔実験方法〕

蒸溜水 1ℓ に供試々料 500mg を添加したビーカーを 30°C の恒温槽中に保持し、かくはんしながら5時間放置後、溶解しない試料を濾過、真空デシケーター中に一夜放置し、秤量して溶解度を求めた。

### 〔実験結果および考察〕

実験結果を表3に示す。

表3 PCP誘導体の溶解度

誘導体	溶解度 (ppm)
benzene sulfonate	31.4
p-toluene sulfonate	16.9
acetate	14.3
benzoate	4.3
quinoline salt	61.5
8-hydroxyquinoline salt	72.9
triethylamine salt	307.8
ethanolamine salt	445.1
phenoxyethanol	16.0

実験方法は簡便法であるので、得られた値は概略値を

示すに過ぎない。しかし同じ方法により PCP の溶解度を求めると 16.6ppm となるが、この値は文献値<sup>11)</sup> 18.0ppm/27°C と大差ないので、得られた値はおおよそ信頼できると考えられる。

この結果、アミン塩の溶解度が最も高く、キノリン塩がこれにつき、エステル類の溶解度が最も低かった。アミン塩およびキノリン塩の中では、水酸基のある ethanolamine と 8-hydroxyquinoline がそれぞれ他の誘導体より溶解度が高く、またエステルの中では sulfonate > acetate > benzoate の順に溶解度が低下した。

## [3] 乳化剤および溶剤の「大根」および「ノビエ」の伸長に及ぼす影響

前記のように、合成した誘導体の多くは水に対する溶解度が著しく低いので、その除草効果を検討する場合に乳化剤の必要が認められた。そこで乳化剤として Triton X-100 (iso-octylphenylpolyoxyethylene glycol) を用い、また溶剤としてはアセトンが適当であると考えられたので、それらが「大根」および「ノビエ」の伸長に対しどのような影響があるかを検討した。

### 〔実験方法〕

まず「大根」については、直径 9 cm のシヤーレに風乾土壌 20 g をいれ、これに所定の濃度のアセトンおよびトリトン溶液のそれぞれ 10ml を加え、あらかじめ保温器に40時間保って発芽させた「大根」20個を精撰、移植した後、さらに保温器中に48時間保ち、根および茎の伸長をはかった。

また「ノビエ」については、徳山土壌 300 g を小型バットにとり、これに所定のアセトンおよびトリトン溶液それぞれ 200ml を加え、「ノビエ」種子 4 ml を播種し、蒸散水分を補給しつつ、11日目に発芽数を調査した。なお実験は「大根」、「ノビエ」のいずれの場合も2連制で行った。

### 〔実験結果および考察〕

常法どおり水添加区に対する阻害率(または抑制率)を求めて表4、5に示した。

表4 乳化剤および溶剤の影響(「大根」)

乳化剤および溶剤の濃度 (%)		茎伸長阻害率 (%)	根伸長阻害率 (%)
トリトン	0.1	14.8	5.4
〃	0.05	6.3	1.2
〃	0.01	2.8	0.0
アセトン	1.0	4.8	16.4
〃	5.0	24.0	41.4

表5 乳化剤および溶剤の影響(「ノビエ」)

乳化剤および溶剤の濃度 (%)	発芽抑制率 (%)
トリトン 0.1	8.3
〃 0.05	5.7
〃 0.01	-7.6
アセトン 1.0	5.1
〃 5.0	11.5

乳化剤の「大根」に対する影響をみると、根伸長よりも茎伸長に対して阻害率がやや高い傾向が認められる。アセトン溶液の「大根」に対する阻害率は、乳化剤の場合と異なり、茎伸長より根伸長に対する影響が強くあらわれている。「ノビエ」に対する発芽抑制率をみると、乳化剤、アセトン溶液いずれの場合にも、「大根」の茎伸長阻害率と同等またはそれ以下の値を示している。土壌に対する乳化剤およびアセトンの濃度は、「ノビエ」の実験の場合が「大根」の場合よりも高い筈であるから、乳化剤およびアセトンの影響は「ノビエ」の発芽より「大根」の茎伸長に対して大きいと考えられる。

〔4〕PCP誘導体の除草力(その1)

〔実験方法〕

PCP誘導体それぞれ 100mg にアセトン 10~30 ml およびトリトン 0.5ml を加え、水で希釈して 100ppm とし、これをさらに希釈して 50および 10ppm 溶液を調製、以上 3種類の溶液を供試液とした。シャーレに徳山土壌 20g をとり、これに供試液 10ml を加え、前記〔3〕におけると全く同様に「大根」もやしを移植し、48時間後の茎長および根長を測定した。

〔実験結果および考察〕

茎および根について、常法どおり伸長阻害率を求めた結果を図1、2に示した。まず各誘導体の茎伸長阻害率についてみると、供試液の濃度にかかわらずほぼ類似の傾向が認められる。すなわち、塩類による阻害率はエステル類のそれより高く、塩類の中では、amine salt が quinoline salt より、エステル類の中では、acetate, benzoate が sulfonate よりがいして阻害率が高いと考えられる。なお供試液調製におけるアセトンの使用量は p-toluene sulfonate および acetate については 20ml, benzoate については 30ml とし、他の誘導体については全て 10ml とした。伸長阻害率は水添加区に対して算出されたものであるから、厳密には溶剤+乳化剤の阻害率が検討されねばならない。トリトン 0.5ml にアセトン

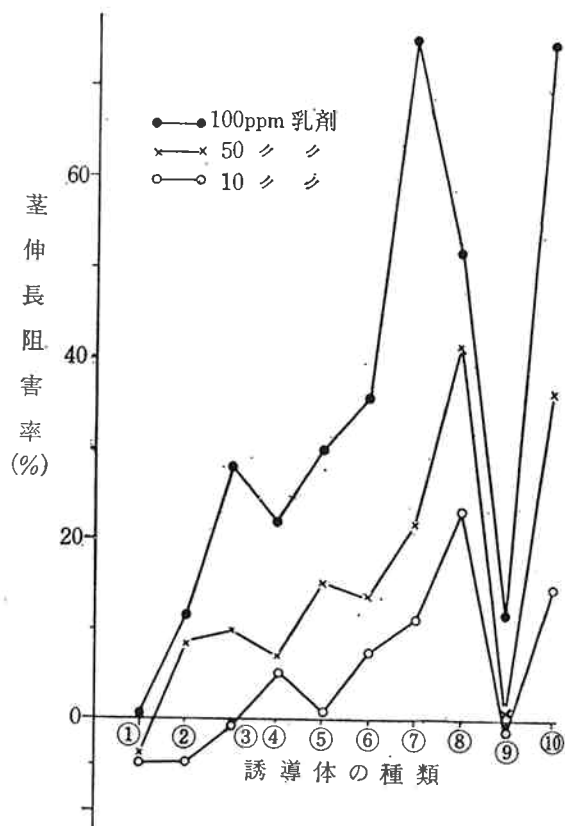


図1 PCP誘導体の「大根」の茎伸長阻害力

- ① : benzene sulfonate      ⑥ : 8-hydroxyquinoline salt
- ② : p-toluene sulfonate    ⑦ : triethylamine salt
- ③ : acetate                ⑧ : ethanolamine salt
- ④ : benzoate               ⑨ : phenoxy ethanol
- ⑤ : quinoline salt         ⑩ : PCP

10~30 ml を加え、水で 1 l にした溶液の伸長阻害率は表6のとおりである。

表6 乳化剤に溶剤を加えた場合の阻害率

乳化剤+溶剤	茎伸長阻害率 (%)	根伸長阻害率 (%)
トリトン+アセトン10ml	7.8	6.6
〃 + 〃 20ml	9.3	18.7
〃 + 〃 30ml	15.9	23.2

この結果を表4のそれと対比すると、トリトンとアセトンを混用することによって伸長阻害率がむしろ軽減されるかにみえるが、これはむしろ生物検定の誤差と考えるべきかも知れない。表6の結果から、製剤にさいしてアセトンの使用量の多い p-toluene sulfonate, acetate および benzoate における阻害率を他の誘導体のそれと比較する場合は、前者における溶剤の影響を考慮しなければならぬ。従って、図1において phenoxyethanol の

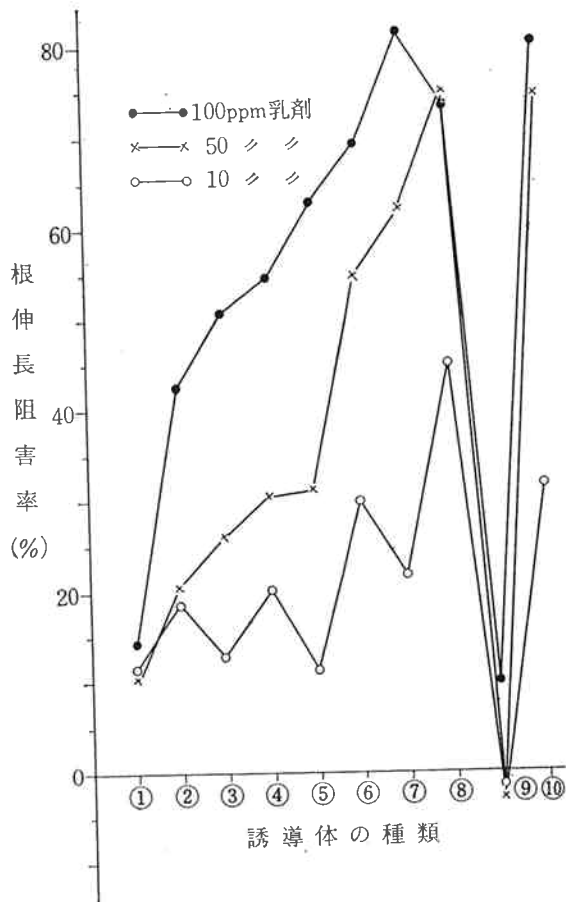


図2 PCP誘導体の「大根」の根伸長阻害力

伸長阻害力をエステル類のそれと厳密に比較することは困難であるが、acetate, benzoate のそれよりも低く、sulfonate のそれとほぼ同等と推察される。

つぎに誘導体における根長阻害率を茎長阻害率と対比すると、100ppm および 50ppm の濃度では大体類似の傾向を示すが、10ppm の場合にはかなり傾向を異にしている。根伸長阻害率と茎伸長阻害率は概ね比例的であるとされているが、<sup>12)</sup> 図1, 2 より明らかなように、阻害率の低い 10ppm 濃度においては比例的な傾向を認め難い。薬剤施用量の減少にともない「大根」の薬剤に対する感応性もまた減少していくと考えられるが、茎長よりも感応性のより大である根長において、より乱れた結果の得られた事実は注目に値する。

図1, 2 の 100ppm 濃度における阻害率を指標として各誘導体の阻害力を比較すると、対照として用いた PCP の阻害力が最も高く、塩類の阻害力は PCP と同等またはそれ以下である。これに対しエステル類およびアルコールの阻害力はかなり低い。これらの事実は、PCP 誘導体の阻害力においては PCP の遊離の水酸基が重要な意義をもっていることを示唆している。そこで供試液

導体の中の代表的なものについてその吸収曲線を見ると (図3 参照), 予期したとおり quinoline salt および

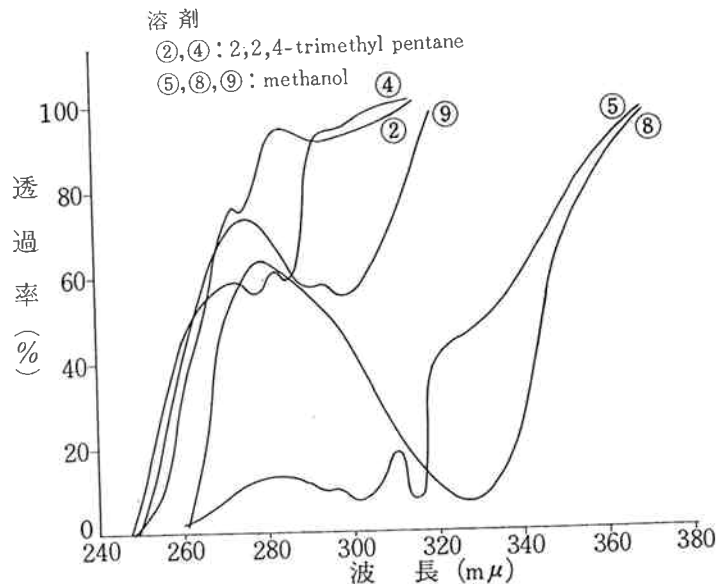


図3 PCP誘導体の吸収曲線

(注) 吸収曲線の番号は誘導体の種類を示す。

ethanolamine salt においては、320~340m $\mu$ の間に PCP アニオンによる吸収が認められるが、p-toluene sulfonate, benzoate および phenoxyethanol には、PCP アニオンの吸収がない。したがって、PCP 誘導体の阻害力の発現には、分子内の pentachlorophenoxy group がイオン化することが不可欠であると考えられる。エステル類およびアルコールの阻害力の低下は、遊離の水酸基のいんべいによって enzymatic attack が減少する<sup>13)</sup> ためと推察される。エステル類の中では、活性成分と考えられる PCP アニオンの量が比較的が多い amine salt が quinoline salt よりも阻害力が高く、一方、quinoline よりも enzymatic attack が強いと考えられる 8-hydroxyquinoline の塩が阻害力が高い。エステル類の中、acetate と benzoate の阻害力は、茎伸長と根伸長に対する場合で異った傾向を示す。すなわち、茎長阻害率においては acetate が、根長阻害率においては benzoate が高い値を示したが、溶剤の影響を考慮すれば簡単には結論できない。

#### [5] PCP誘導体の除草力 (その2)

##### [実験方法]

[4] の実験において調製した PCP 誘導体の各供試液 (100ppm) と、これを水で希釈して調製した 50ppm および 25ppm 溶液の以上 3 種類を供試液とした。あらかじめ小型バットに徳山土壌 300g をとり、これに供試液 120ml を加え、「ノビエ」種子 4ml を播種し、蒸散水

分を補給しつつ、室内で裁養した。

〔実験結果および考察〕

11日目に発芽数を調査し、発芽抑制率を求めた結果を図4に示した。それによると、100ppmにおける発芽抑制

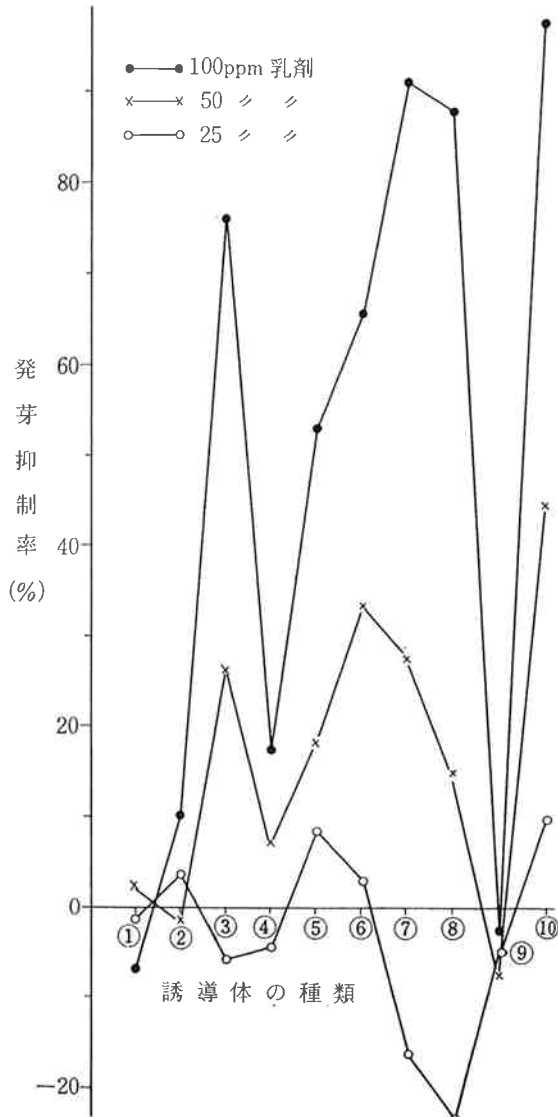


図4 PCP誘導体の「ノビエ」発芽抑制力

率は「大根」の茎伸長阻害結果とほとんど類似の傾向を示したが、薬剤の濃度が低下するにつれ、amine salt の抑制力が急速に低下し、25ppm の濃度では逆に発芽を促進すると考えられる結果が得られたことは、「大根」の場合と著しく異なる点である。

各誘導体の 100ppm における「ノビエ」発芽抑制率は、「大根」の茎伸長阻害率とほぼ類似の傾向を示したが、このことは、「大根」に対する阻害力は一般広葉雑草に対する除草力の指標と考えられるので、PCP誘導体の除草力の発現は、禾本科葉草、広葉雑草のいずれに対しても、基本的には同一の機作によることを示唆して

いる。すなわち、PCP誘導体の除草力は、雑草種子または発芽、発根後まのない雑草に対する接触毒性つまり enzymatic attack によるものと考えられる。

各誘導体の「ノビエ」に対する発芽抑制力と「大根」に対する茎伸長阻害力を比較すると、100ppm の濃度では前者が高いが、50ppm ではその傾向が必ずしも明瞭ではない。そして 25ppm における発芽抑制力は、10ppm 溶液による茎伸長阻害力より概して劣る結果となった。図1および図4に示されている濃度は供試液のそれであるが、これを土壌に対する濃度に換算すると、たとえば図1における溶液 100ppm の濃度は、土壌に対しては 50ppm となり、また図4における溶液 100ppm の濃度は土壌に対して 40ppm となる。すなわち、「大根」における場合が土壌中の薬剤濃度は高い。したがって、比較的高濃度では、薬剤による発芽抑制力が茎伸長阻害力よりもまさることは明らかである。この理由として、「ノビエ」種子が「大根」種子よりも薬剤に対する感受性が高いと解するよりもむしろ発芽時と発芽、発根後まのない雑草の薬剤に対する抵抗性の差異によるものと考察した。比較的低濃度において各誘導体とくに amine salt の発芽抑制力が茎伸長阻害力より劣る理由は明らかでない。しかし 25ppm 濃度においては、amine salt はむしろ「ノビエ」の発芽を促進しているように思われるので、含まれる窒素の肥効が一因となっていると考えられる。すなわち、「ノビエ」については 5mm 以上伸長したものを発芽とみなしたので、11日間の裁養期間中に窒素の肥効があらわれた結果、全発芽数に対する 5mm 以上の発芽数歩合が増加したものと推察した。しかし全発芽数の調査を行わなかったため、全発芽数を対象にした場合も低濃度において amine salt の発芽抑制力が認められないかどうか明らかでない。なお薬剤中の窒素の肥効が考えられるとすると、quinoline salt などにもその肥効が認められてよいはずであるが、図4より明らかに「ノビエ」の発芽促進効果がみられない。この原因としては、薬剤中の窒素濃度が amine salt より quinoline salt において低いと考えるよりむしろ amine 形態と quinoline 形態の窒素の肥効の差異にもとづくものと考察した。なお図4と図1を対比すると、acetate の発芽抑制力が benzoate のそれより著しく高いのが注目される。土壌中における加水分解速度が acetate においてより大であるためと思われるが明らかでない。

〔6〕PCP誘導体の土壌中の移動について

〔実験方法〕

別報(PCP塩加磷安の除草効果および肥効について)記載の図1のように、プフナー・戸斗上にガラス環を積み重ね、ワセリンとビニールテープを用いて漏水しな

いようにし、沓紙をおいてこれに供試土壌140gをいれ、毛管現象により水分を土壌表面まで吸い上げた後、各薬剤の供試液（〔4〕の実験で調製した100ppmのもの）50mlを土壌表面に加え、湛水し、一夜放置後、10秒に1滴の割合で漏水させ、さらに一夜放置してから表層より順に1cm, 1.5cm, 1.5cmの厚さに3層を分けとり、これに「大根」を移植して、常法どおり伸長阻害率を求めた。

#### 〔実験結果および考察〕

前記実験（図2参照）で供試薬剤の低濃度において、「大根」の根伸長阻害率の「フレ」が著しかったので、今回の実験では茎伸長阻害率を求めた。（図5参照）

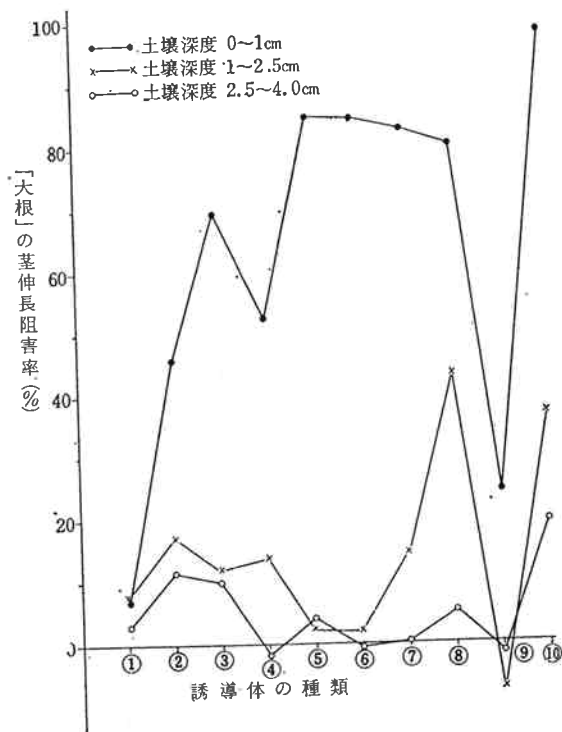


図5 PCP誘導体の土壌中における移動

これによると benzene sulfonate を除いて、各薬剤の第1層における阻害率は、第2層および第3層のそれに比べて著しく高いことがわかる。すなわち各薬剤とも総じて移動性は少く考えられる。薬剤別の移動性をみると、amine salt はやや移動性があり、これに対し quinoline salt および phenoxyethanol などには、移動性がほとんど認められない。p-toluene sulfonate, acetate および benzoate などには、移動性があるように考えられるが、溶剤による影響もあり判然としない。また benzene sulfonate については、第1層より阻害力が認められない。図5における第1層の伸長阻害率を図1の100ppmにおける阻害率と比較すれば、ほとんど全ての

薬剤について阻害率が上昇している。これは図5においては土壌中の薬剤濃度が図1の100ppmの場合の土壌中の薬剤濃度よりも高いためと判断されるが、benzene sulfonate だけはほとんど阻害率が増加していない。この薬剤の接触毒性はきわめて低いので、本実験の方法では、このものの移動性を検討することは困難である。

土壌中における薬剤の移動性は、主として土壤吸着の難易によると思われるが、amine salt の移動性が quinoline salt のそれより著しく大であったことの原因を、直ちに土壤吸着能の差異に帰することはできない。ethanol amine salt の移動性が triethylamine salt のそれより大であることを考えると、むしろ amine salt の移動性は、その粒子の水に対する親和性が大きいために、乳剤中の粒子が安定であり、したがって土壌中への拡散がより容易であったためと推察される。

### 3. まとめ

PCP誘導体としてエステルおよび塩類などを含む9種類の化合物を合成し、その溶解度および土壌中の移動性を検討するとともに、「大根」、「ノビエ」を用いてこれら誘導体の広葉ならびに禾本科雑草に対する除草力について考察した。

- (1) 供試薬剤の水に対する溶解度は全て 500ppm/30°C 以下であり、amine salt を除けば 100ppm 以下である。
- (2) 供試薬剤の土壌中における移動性はきわめて少く、PCPと同程度またはそれ以下と考えられる。
- (3) 供試薬剤の種類と除草力との関係については、塩類の除草力はエステル類およびアルコールのそれよりすぐれている。塩類の中では、amine salt が quinoline salt よりも、またエステル類の中では、acetate, benzoate が sulfonate よりも除草効果が高い。phenoxyethanol の除草力は sulfonate のそれとほぼ同等と考えられる。
- (4) 供試薬剤の除草力の発現には、pentachlorophenoxy group が ionic であることが必要であり、遊離の hydroxyl group をいんべいすれば、除草力が低下することが明らかとなった。
- (5) 供試薬剤の除草力は非選択性の接触毒つまり enzymatic attack によるものと思われる。

最後に誘導体の合成およびその確認にあたって種々御協力いただいた齊藤氏に感謝の意を表す。

### 文 献

- 1) E. C. Britton. & J. N. Hansen: U. S. Patent 2,362,464 (1944)
- 2) G. M. Le Fave: U. S. Patent 2,650,892 (1953)
- 3) I. Rosen et al: J. Org. Chem., 23, 149 (1958)

- 4) 太田 ; 防虫科学 22,251 (昭32)  
 5) C. W. MacMullen : U. S. Patent 2,416,263(1947)  
 6) L. L. Baumgartner : U. S. Patent 2,674,527 (1954)  
 7) I. Rosen : U. S. Patent 2,993,934 (1961)  
 8) Tsung-Ch'ueh Hu. : Kun Chung Chih Shih 5, 151 (1959)  
 C. A. 54, 4446 (1960)  
 9) N. N. Suvorov et al : Zhur. Obshchei Khim. 27, 1945 (1957)  
 10) H. Gilman & A. H. Blatt : Crg. Syntheses Coll. Vol. 1, 296 (1941)  
 11) T. S. Carswell & H. K. Nason : Ind. Eng. Chem., 30, 622 (1938)  
 12) 竹松 : 植物生長物質の新しい検定および定量法 Raphanus Test とその応用に関する研究 112 (1959)  
 13) R. J. W. Byrde & D. Woodcock : Ann. Appl. Biol. 44, 138 (1956)