

O-2-ナフチル *N*-(6-メトキシ-2-ピリジル)-*N*-
メチルチオカーバメート, TU-23 の除草活性

森	中	秀	夫
村	上	充	幸
中	西		明
野	中	悠	次
続	木	建	治
一	前	宣	正*
近	内	誠	登*
竹	松	哲	夫*

Herbicidal Activity of *O*-2-Naphthyl *N*-(6-methoxy-
2-pyridyl)-*N*-methylthiocarbamate, TU-23.

Hideo MORINAKA
Mitsuyuki MURAKAMI
Akira NAKANISHI
Yuji NONAKA
Kenji TSUZUKI
Nobumasa ICHIZEN*
Makoto KONNAI*
Tetsuo TAKEMATSU*

Herbicidal activity and behavior of TU-23, *O*-2-naphthyl *N*-(6-methoxy-2-pyridyl)-*N*-methylthiocarbamate, were examined. TU-23 exhibited excellent herbicidal activity to control paddy field weeds such as barnyardgrass, umbrella plant, monochoria and tooth cup in the pre-emergence treatment under paddy field condition and showed almost no phytotoxicity to 2-leaf stage of transplanted rice plants. In the post-emergence treatment, TU-23 exhibited good activity against early growth stage of barnyardgrass. In addition, TU-23 had low mobility in soil and a good residual activity.

1. はじめに

最初の有機化合物による除草剤として 2, 4-D が見出されて以来, 種々の化合物がそれぞれ特徴ある除草剤と

して導入され, 農業分野に革命的な進歩をもたらした¹⁾。

イネの栽培において雑草防除を行わなかった場合の雑草害は, 水稲移植栽培の様に, 既にある程度生長した水稲苗と, 後から発生してくる雑草との間の生育競争が有利な場合においてさえ, 20~40%の減収になると言われている²⁾。従って雑草防除は農業生産の上で非常に重要な技術として位置付けられている。

既に水田用除草剤として, ベンチオカーブ, プタクロールをはじめとする多くの薬剤が上市されているが, その

* 宇都宮大学農学部附属雑草防除研究施設

* Weed Control Research Institute, Faculty of Agriculture, Utsunomiya University, 350 Mine-machi, Utsunomiya 321, JAPAN

性能に対する要望は依然として強いものがある。既に除草効果が高く、薬害の心配の無い、安全性の高い薬剤が望まれている。

β -NAC (β -ナフチル *N*-メチルカーバメート) (I) は、アンチオーキシン活性を有することが竹松らにより見出されている³⁾。新除草剤探索研究の一環として、この β -NAC を母核化合物として種々展開、検討してきた過程において特定の *O*-2-ナフチル チオカーバメート誘導体が水田強害雑草であるノビエをはじめとする多くの雑草に対して高い除草効果を示し、かつ移植水稲には薬害を示さない、という優れた選択除草活性を示すことを見出した⁴⁾。この一群の化合物の中で、*O*-2-ナフチル *N*-(6-メトキシ-2-ピリジル)-*N*-メチルチオカーバメート (II), コード番号 TU-23 が、既存除草剤のベンチオカーブ等と比較しても優れた除草活性を示した。

本報では、この TU-23 に関して除草活性と作用特性を検討した結果を報告する。

2. 実 験

(1) 試料

合成した化合物の構造は IR および PMR スペクトルにより確認した。IR スペクトルは島津製作所製 IR-400 型を用いて測定した。PMR スペクトルは日本分光製 JNM-PMX-60 型または Varian 社製 EM-360 型を用い、TMS を内部標準として測定した。

融点は柳本製作所製微量融点測定装置を用いて測定した。(未補正)

TU-23 の合成は Fig. 2 に示す経路により行った。

(2) 合成

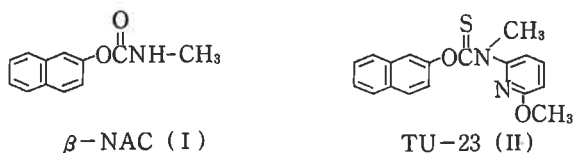


Fig. 1 Structure of β -NAC and TU-23

2-クロロ-6-メチルアミノピリジン (III)

容量 200 ml の電磁攪拌式オートクレーブに、2, 6-ジクロロピリジン 25.0 g (169 mmol) と 40%メチルアミン水溶液 60 ml とを入れ、封缶後攪拌しながら 120°C で 5 時間加熱した。冷却後開缶し、内容物を吸引濾過して固型物を濾取し、よく水洗した。この固型物をヘキサンで再結晶することにより、2-クロロ-6-メチルアミノピリジン (III) 22.7 g (159 mmol, 収率94%) を、白色結晶として得た。融点 63.5~64.5°C

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3310, 2950, 1595, 1450, 1420

PMR $\delta = \text{ppm}$ (60 MHz, CCl_4): 2.85 (3H, d), 6.10 (1H, d), 6.40 (1H, bs), 6.43 (1H, d), 7.25 (1H, t)

元素分析 分析値: C, 50.41; H, 4.99; N, 19.73 (%)

計算値: ($\text{C}_6\text{H}_7\text{ClN}_2$ として) C, 50.54; H, 4.95; N, 19.64 (%)

2-メトキシ-6-メチルアミノピリジン (IV)

容量 200 ml の電磁攪拌式オートクレーブに、2-クロロ-6-メチルアミノピリジン (III) 20.0 g (140 mmol) と、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液 36.0 g, メタノール 60 ml を入れ、封缶後攪拌しながら 140°C で 3.5 時間加熱した。冷却後、開缶して内容物を吸引濾過し、残渣をメタノールで洗浄して濾液に加えた。濾液を減圧下に濃縮した後、減圧蒸留することにより、沸点 88~92°C/5 mmHg の 2-メトキシ-6-メチルアミノピリジン (IV) 16.5 g (119 mmol, 収率85%) を無色透明の液体として得た。

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{NaCl}}$ cm^{-1} : 3420, 2950, 1600, 1475, 1420

PMR $\delta = \text{ppm}$ (60 MHz, CCl_4): 2.86 (3H, d), 3.85 (3H, s), 4.40 (1H, bs), 5.84 (1H, d), 5.94 (1H, d), 7.12 (1H, t)

元素分析 分析値: C, 60.75; H, 7.22; N, 20.35 (%)

計算値: ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ として) C, 60.85; H, 7.30; N, 20.27 (%)

O-2-ナフチル クロロチオホルメイト (V)

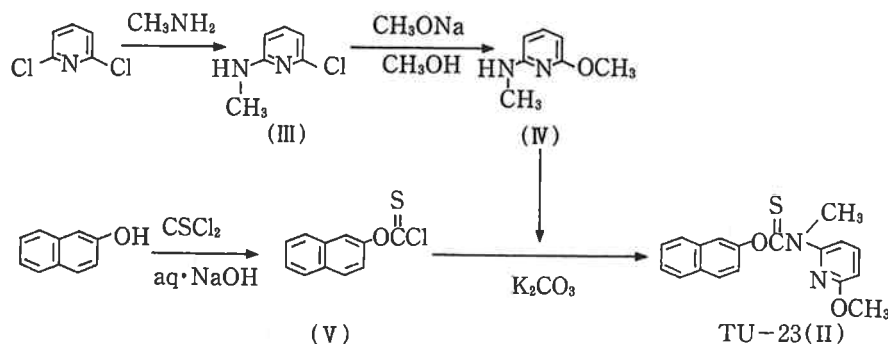


Fig. 2 Synthetic route of TU-23

2-ナフトール 28.8 g (200 mmol), およびチオホスゲン 24.0 g (209 mmol) をクロロホルム 300 ml に加えた。氷浴で冷却し, 攪拌下に 1N-水酸化ナトリウム水溶液 220 ml をゆっくりと滴下した。滴下終了後, さらに2時間攪拌を続けた。反応液から有機層を分離し, さらに水層をクロロホルムで2回抽出して有機層に加えた。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後, 減圧下にクロロホルムを留去した。残渣にヘキサンを加え, 熱時濾過して不溶固形分を除去した。濾液を濃縮し, ヘキサンで再結晶することにより, O-2-ナフチル クロロチオホルメイト (V) 32.5 g (146 mmol, 収率73%) を黄色結晶として得た。融点 72.5~74°C (文献値 75~76°C⁵⁾)

IR ν_{max} cm^{-1} : 1595, 1355, 1225, 1135, 1005

O-2-ナフチル N-(6-メトキシ-2-ピリジル)-N-メチルチオカーバメート (II, TU-23)

2-メトキシ-6-メチルアミノピリジン (IV) 1.38 g (10.0 mmol) および無水炭酸カリウム 1.38 g をアセトン 20 ml に添加し, 室温で攪拌しながら, O-2-ナフチル クロロチオホルメイト (V) 2.23 g (10.0 mmol) をアセトン 20 ml に溶かして加えた。このまま30分間攪拌した後, 2時間加熱還流した。反応混合物を室温まで冷却した後, 冷水中に注ぎ, 生成物をベンゼンで抽出した。ベンゼン溶液を水, 飽和塩化ナトリウム水溶液の順で洗い, 無水硫酸マグネシウムで乾燥した後, 減圧下でベンゼンを留去した。残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ベンゼン展開) で精製して O-2-ナフチル N-(6-メトキシ-2-ピリジル)-N-メチルチオカーバメート (II) 2.75 g (8.49 mmol, 収率85%) を得た。このものの一部をアセトン-ヘキサンより再結晶し, 白色結晶を得た。融点 95.5~97°C

IR ν_{max} cm^{-1} : 1600, 1455, 1415, 1365

PMR δ =ppm (60 MHz, CDCl_3): 3.75 (3H, s), 3.92 (3H, s), 6.63 (1H, d), 6.90~7.95 (9H, mc)

元素分析 分析値: C, 66.42; H, 4.89; N, 8.81 (%)

計算値: ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ として) C, 66.65; H, 4.97; N, 8.64 (%)

(3) 生物検定試験

除草効果および薬害に関する試験は, TU-23 (II) および比較化合物共に10%水和剤を使用して行った。土壌は栃木県宇都宮市の洪積火山灰土 (埴壤土) を使用した。

(1) 殺草スペクトル

面積約 180 cm^2 の磁製ポットに代かき状態の水田土壌をつめ, 各種水田雑草の種子を土壌表層に播種し, 催芽させたミズガヤツリおよびウリカワの塊茎を植え, さ

らに2葉期の水稻苗 (品種: 日本晴) を 2 cm の深さに移植した後, 約 2 cm の深さの湛水条件とした。翌日, 所定薬量の水和剤を各ポット当り 10 ml の水懸濁液に調製して, 各ポットの水面に滴下処理した。その後温室内で適時散水して育成管理した。調査は薬剤処理20日後に行い, 除草効果および薬害を0 (効果なし) から5 (完全枯殺) までの6段階で観察評価した。

(2) ノビエに対する殺草葉齢限界

面積約 120 cm^2 の磁製ポットに代かき状態の水田土壌をつめ, 土壌表層にノビエの種子を播種した後, 約 2 cm の湛水条件とした。温室内で育成管理し, ノビエが所定のステージまで生育した時に(1)と同様の薬剤処理を行い, 20日後に除草効果を観察評価した。

(3) 水稻への安全性

面積約 120 cm^2 の磁製ポットに代かき状態の水田土壌をつめ, 幼苗期の水稻 (品種: 日本晴) を 2 cm の深さに2本1株として, 3株を移植し, その後約 2 cm の湛水条件とした。翌日(1)と同様の薬剤処理を行い, 20日後に薬害を観察評価した。

(4) 水深別効果変動

面積約 120 cm^2 の磁製ポットに代かき状態の水田土壌をつめ, 土壌表層にノビエの種子を播種し, 水稻苗 (品種: 日本晴) を 2 cm の深さに移植した後, 湛水深を 1 cm および 5 cm の2段階とした。翌日(1)と同様の薬剤処理を行い, 20日後に除草効果および薬害を観察評価した。

(5) 土壌中の移動性

内径 10 cm, 高さ 1 cm の塩ビ製リングを10個連結した土壌中移動性測定カラムに水田土壌を充填し, 最上部土壌表面に所定薬量の水和剤懸濁液を噴霧処理した。24時間後に 20 mm/hr の人工降雨を行い, さらに24時間後に土壌カラムを 1 cm ごとに切り取り, 土壌を 100 ml のビーカーに移した。適量の水と共に土壌をよく混合し, ノビエ種子を播種し, その後約 1 cm 湛水とした。ノビエ播種後14日目に, ノビエの枯殺状況を観察評価し, 土壌中の薬剤の移動性を調べた。

(6) 土壌中の残効性

面積約 120 cm^2 の磁製ポットに代かき状態の水田土壌をつめ, 約 2 cm 湛水とした後, (1)と同様に所定量の薬剤を処理した。薬剤処理後, 5日ごとにノビエの種子を播種し, それぞれ播種15日後にノビエの枯殺状況を観察評価した。

(7) 圃場試験

宇都宮大学農学部水田を耕起, 代かき後, 畦畔板等を用いて1区 1 m^2 に区画した。各種雑草種子を播種した後, 2葉期の水稻苗 (品種: アキニシキ) を移植した。

Table 1 Herbicidal activity of TU-23 under paddy field conditions

Compounds	Dosage a.i.g/10a	Herbicidal Activity*							
		O.s.	E.o.	C.d.	M.v.	R.i.	S.j.	C.s.	S.p.
TU-23	12.5	0	4.5	5	4	2	0	0	0
	25	0	5	5	4.5	2	0	1	0
	50	0	5	5	5	3	1	4	0
	100	0	5	5	5	4	2	4	0
	200	0	5	5	5	5	3	4	0
Benthiocarb**	12.5	0	2	5	0	0	0	0	0
	25	0	3	5	1	0	0	0	0
	50	0	4	5	2	3	0	2	0
	100	0	5	5	3	3	1	3	0
	200	0	5	5	4	4	2	3	0

* 0=no effect, 5=complete killing.

O.s.: *Oryza sativa*, E.o.: *Echinochloa oryzicola*, C.d.: *Cyperus difformis*, M.v.: *Monochoria vaginalis*, R.i.: *Rotala indica*, S.j.: *Scirpus juncooides*, C.s.: *Cyperus serotinus*, S.p.: *Sagittaria pygmaea*

** Benthiocarb: S-(4-chlorobenzyl) N, N-diethyl thiocarbamate

(5月12日) 3日後, (1)と同様に所定量の薬剤を処理した。除草効果および薬害は, 薬剤処理40日後に観察評価した。

3. 結果および考察

(1) 殺草スペクトル

結果は Table 1 に示した。TU-23 は, 湛水土壤処理試験において, 水田強害雑草である一年生のノビエ (*Echinochloa oryzicola*), タマガヤツリ (*Cyperus difformis*), コナギ (*Monochoria vaginalis*) に対して卓効を示し, キカシグサ (*Rotala indica*) にも有効であった。一方, 多年生雑草のホタルイ (*Scirpus juncooides*), ミズガヤツリ (*Cyperus serotinus*) には効果が劣り, 同じく多年生雑草のウリカワ (*Sagittaria pygmaea*) にはほとんど効果が認められなかった。対照薬剤のベンチオカーブと比較すると, 特にノビエに対する殺草効果は TU-23 で優った。また移植水稲には全く薬害が認められず, イネーヒエ間に高い選択性を示した。

(2) ノビエに対する殺草葉齢限界

Fig. 3 はノビエに対する殺草葉齢限界を示したものである。TU-23 は発芽期~生育初期までのノビエに対して極めて高い除草効果を示した。枯殺症状は, 薬剤処理後に生長が止まり, 茎葉部が赤化, 後に黄化して枯死に至るものであった。いわゆるホルモン系薬剤の枯殺様相とは異っており, 非ホルモン系の吸収移行型除草剤としての作用が示された。

(3) 水稲への安全性

Table 2 に示す様に, TU-23 は移植水稲に対する安全性が極めて高く, 1000 g/10 a の有効分量でもほとんど薬害を与えなかった。TU-23 は移植後の水稲に対して薬害の心配がなく安心して散布できることが認められた。

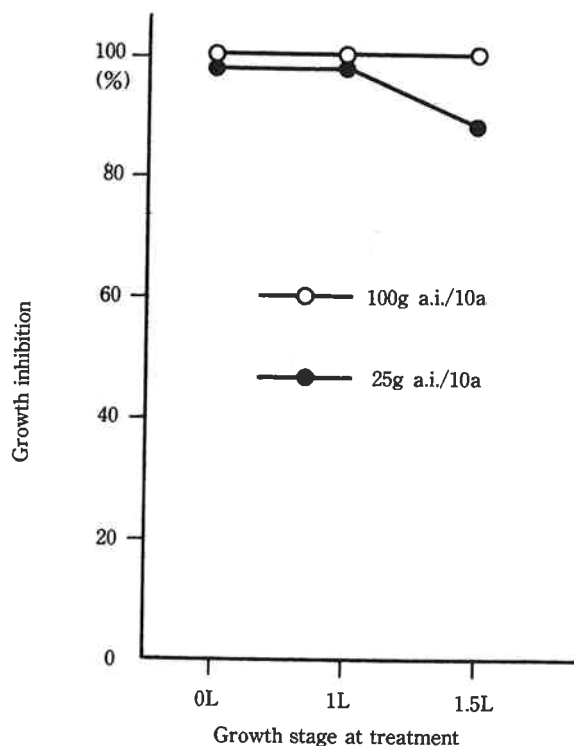


Fig. 3 Herbicidal activity of TU-23 against barnyardgrass

Table 2 Phytotoxicity of TU-23 against rice plants

Dosage a.i.g/10a	Phytotoxicity*	
	TU-23	Benthiocarb**
125	0	0
250	0	0
500	0	1
1000	0	2

* 0=no effect, 5=complete killing

** Benthiocarb: S-(4-chlorobenzyl) N, N-diethylthiocarbamate

Table 3 Herbicidal activity of TU-23

—Effect of depth of flooding water—

Dosage a.i.g/10a	Herbicidal activity*			
	1 cm		5 cm**	
	O.s.	E.o.	O.s.	E.o.***
25	0	5	0	5
50	0	5	0	5
100	0	5	0	5
200	0	5	0	5

* 0=no effect, 5=complete killing

** depth of flooding water

*** O.s.: *Oryza sativa*, E.o.: *Echinochloa oryzicola*

(4) 水深別効果変動

湛水深を変えた場合の効果の変動を Table 3 に示す。

TU-23 は湛水深を変えても効果, 薬害共に変動はほとんど認められず, 安定した除草活性を示した。

(5) 土壌中の移動性

水稻に対する薬害あるいは薬剤流亡による除草効果の変動等に影響を与える要因の一つとして, 薬剤の土壌吸着の程度がある。そこで変動要因を解明するの一つの手段として土壌中の移動性について検定した。

TU-23 の土壌中の移動は, Fig. 4. に示す通りノビエに対する反応で調査した結果, 表面下 1~2 cm より下の土壌ではほとんど認められなかった。処理された薬剤の大部分は土壌表層 0~1 cm の部分にとどまっておき, 土壌中の移動性は極小に位置付けられる。

処理された TU-23 は, その大部分が土壌表層に強く吸着されて薬剤処理層を形成し, 発生してくる雑草を有効に防除するものと考えられる。また, 薬剤が土壌のごく表層にとどまり, 移植水稻の根部にまでは移動しないことは, TU-23 が移植水稻に薬害をほとんど与えない理由の一つに挙げられる。さらに薬剤が土壌に強く吸着

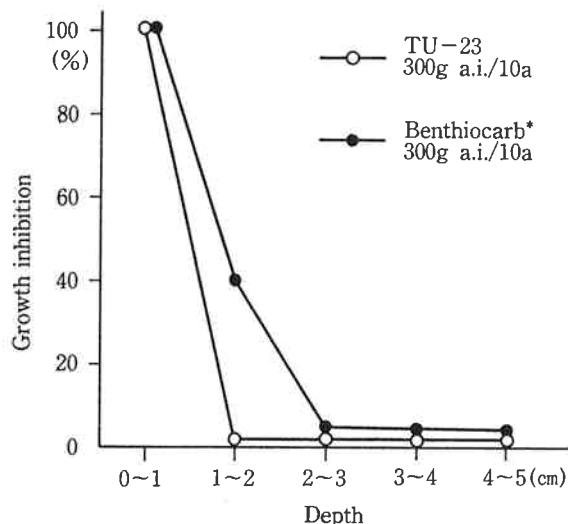


Fig. 4 Movement of TU-23 in soil

* Benthiocarb: S-(4-chlorobenzyl) N, N-diethylthiocarbamate

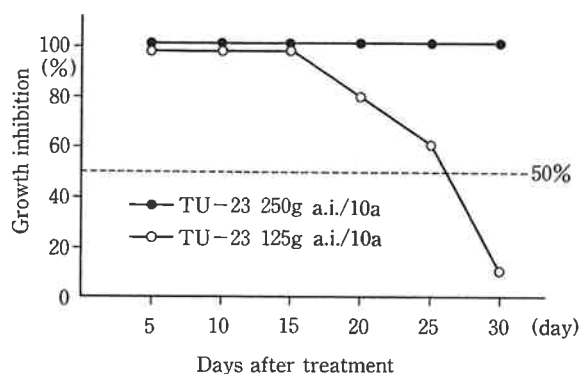


Fig. 5 Residual activity of TU-23 in soil

するため, 薬剤流亡による効果の変動あるいは河川等環境に対する汚染といった問題の少ない薬剤とすることができる。

(6) 土壌中の残効性

TU-23 の土壌中の残効性を, ノビエを用いて検討した結果を Fig. 5 に示した。この図から TU-23 の残効性を ED₅₀ 値で判定すると, 有効成分量 125 g/10 a 処理で25日程度となる。このことは長期間にわたって雑草の後次発生を抑制でき, 除草剤として有利な性質を備えていることを示している。

(7) 圃場試験

結果は Table 4 に示した。殺草スペクトルはポット試験とほぼ同様の結果であり, ノビエ, タマガヤツリ, コナギに卓効を示した。ホタルイには完全ではなく, 弱い効果しか認められなかった。

ノビエに対する効果がポット試験よりもやや低いが, これは温室内ポット試験よりも屋外圃場試験の方が, 漏

Table 4 Herbicidal activity of TU-23 in the field test

Compounds	Dosage a.i.g/10a	Herbicidal activity*					
		<i>O.s.</i>	<i>E.o.</i>	<i>C.d.</i>	<i>M.v.</i>	<i>R.i.</i>	<i>S.j.</i>
TU-23	50	0	4	5	5	4	0
	100	0	5	5	5	4	2
	200	0	5	5	5	5	2
Butachlor**	50	0	4	5	5	5	4
	100	1	5	5	5	5	4
	200	2	5	5	5	5	5

* 0=no effect, 5=complete killing

O.s.: *Oryza sativa*, *E.o.*: *Echinochloa oryzicola*, *C.d.*: *Cyperus difformis*, *M.v.*: *Monochoria vaginalis*, *R.i.*: *Rotala indica*, *S.j.*: *Scirpus juncoides*

** Butachlor: *N*-(butoxymethyl)-2-chloro-2', 6'-diethylacetanilide

水の程度、土壌表面の不均一性、雑草の発生深度および発生期間、あるいは日照による薬剤の分解といった、種々の要因が関与しているためと考えられる。

移植水稻に対する薬害はほとんどなく、優れた選択性が確認できた。

対照薬剤として用いたブタクロールとの比較では、全体的に見て TU-23 の効果は同等あるいはやや弱い傾向を示した。しかしブタクロールは、高薬量区で移植水稻に対して生育抑制の薬害を示しており、この点で TU-23 の方が優れている。

4. ま と め

TU-23 の除草活性および作用特性について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- 1) TU-23 は、湛水土壌処理試験において、ノビエをはじめとする水田一年生草種に対して 12.5~25 g/10 a の有効成分量で高い殺草効果を示すとともに、移植水稻には 1000 g/10 a でも安全であった。
- 2) TU-23 は、水田強害雑草の一つであるノビエに対

して、発芽前~生育初期にわたって高い殺草効果を示した。

- 3) 湛水深の違いによる TU-23 の効果および薬害の変動は、ほとんど認められなかった。
- 4) 土壌中の移動性は極小であった。処理された TU-23 の大部分は土壌表層に吸着し、強固な薬剤処理層を形成しているものと考えられる。
- 5) 土壌中の残効性も比較的長く、長期にわたって雑草の後次発生を抑制することができる。

文 献

- 1) 竹松哲夫；“除草剤研究総覧”，博友社（1982）。
- 2) 植木邦和，松中昭一；“雑草防除大要”，養賢堂（1978）。
- 3) 竹松哲夫，近内誠登；“宇都宮大学農学部学術報告”，10, 147（1977）。
- 4) 森中，野中，中西，続木，近内，竹松；“雑草研究”，31(別)，27（1986）。
- 5) 加治有恒，宮崎幸信；“日化”，87, 727（1966）。