

regression lines were $(Q-12.50)^{0.107} t = 12.335$ and $(Q-12.50)^{0.104} t = 12.356$ respectively. The relations among log time t , log quantity of treating powder introduced the threshold quantity q' , here $q' = \log Q' = (Q-Q_0) = \log(Q-12.50)$, were represented by the equation $y_k = -0.286744 - 84573t - 0.51699q'$ and $y_k = 0.425984 - 96942t - 0.52619q'$, the former was computed from $(T-Y_K)_Q$ curves and the latter from $(Q-Y_K)_T$ curves respectively. The two median

knock down time-quantity of treating powder regression lines derived from these two equations were $(Q-12.50)^{0.106} t = 12.332$ and $(Q-12.50)^{0.106} t = 12.413$, the parameters being nearly equal to those given above. Based on the above mentioned facts, it is able to also concluded that the settling dust apparatus is suitable for evaluate the effectiveness of these kinds of insecticidal powder.

Insecticidal and fungicidal activities of some thiophene derivatives. Yuzo INOUE and Chojiro TOMIZAWA. (Laboratory of Agricultural Chemicals, University of Kyoto and National Institute of Agricultural Science) Received Feb. 3, 1953. *Botyu-Kagaku*, 18, 33, 1953. (with English résumé 38)

9. チオフェン及びその誘導体の殺虫性と殺菌性 井上雄三, 富沢長次郎 (京都大学 農薬化学研究室, 農林省 農薬技術研究所) 28. 2. 3. 受理

Thiophene は 1883 年 V. Meyer によつて粗製 coal-tar benzene 中に夾雜して存在することが発見されて以来 W. Steinkopf などの学者によつて広汎な研究が行はれ thiophene の化学性が benzene に極めてよく類似し, その誘導体も benzene に劣らぬ, 多種多様性を示し, 複素環の S と, 炭素数の 2 だけ少いことに因る特異的な例外を除けば, およそ benzene から誘導され得る化合物の種類は, すべて thiophene から得られることが知られてゐる。資源的に見ても coal-tar benzene 中には常に 0.1~0.6% 夾雜して居り現在では硫酸洗滌によつて benzene から除去され, 用途のないままに, 多量廃棄されている状態である。合成によつても acetylene を pyrite (300°C) 上に通し⁽¹⁾ 或は acetylene と H₂S を bauxite (320°C) 又は Ni(OH)₂ 解炭^(2,3) の上に通じて好収率, 安価に得られる。それにも拘らず thiophene の實際的用途に就ては殆んど知られて居らず, 最近に到つて thiophene 誘導体の一種が antihistamic activity を有することが発見され医薬として利用されるにとどまるのみである。thiophene 誘導体の生重作用は一般に相当する benzene 誘導体のそれと相似であることが多いとされているが, 同時に又, その複素環に含まれる S の特性に起因する特異生も発現する。著者等は thiophene の用途として, その halogen 誘導体が殺虫性を有すると同時に, その含む S によつて殺菌性をも発現する可能性を予想し, 簡単な thiophene 誘導体数種を合成し予備的にそれらの殺虫性並に殺菌性を験して若干の知見を得たのでここに報告する。

実 験

合 成

Thiophene 粗製の coal-tar benzene から thiophene の分離⁽⁴⁾,

a. 石炭ガス工場に於て粗 benzene の硫酸洗滌塔から出た濃藍色粘稠な陥洗液を新鮮なうちに熱水を加へて稀釈し, 直ちに Pb-carbonate の溶液で中和して放置すると Pb-thiophenesulfonate が沈殿する。硫酸洗滌液 1360g から粗鉛塩 1533g を得た。乾燥鉛塩を 1/4 量の NH₄Cl と泥じ注意して徐々に乾溜すれば粗 thiophene が溜出する。精溜を反覆し bp 83~85° の溜分を集める。得量は鉛塩に対し 0.1~0.3% であつた。

b. 粗 benzene 5 Kg に HgO 200g 氷醋 200cc 水 1.5l を加へ攪拌しつゝ 1~1.5 hrs. 加熱還流すると thiophene-mercuric-oxyacetate 及び diacetate の白色沈殿を生ずる⁽⁵⁾。原料 benzene によつて異なるが 5 Kg の benzene から 150~350g の沈殿が得られる。之を 3 倍量の HCl (1:2) を加へて蒸溜すると粗製 thiophene を得る。精溜を反覆して bp 83~85° の溜分を集める。粗 benzene 60.3 Kg から純 thiophene 120g を得た, coal-tar benzene から分離する場合には常に alkyl-thiophene 類例へば α 及び β-methyl, dimethyl-, diethyl-thiophene 等に相当する溜分が少量得られる。

synthetic thiophene (I), 完全に乾燥した Na-succinate (3 mol.) と新しく合成した P₂S₃ (4 mol.) を ball-mill でよく粉砕混和したものを, 硬質プラスチックに入れ CO₂ 気流中に初めは徐々に, 後赤熱して乾

溜する。収率 23~34%。

2-Mono-chlorothiophene (II), thiophene は benzene に比し遙かに容易に置換反応が起るので、単に冷却しつゝ thiophene に Cl_2 を通じて, mono-, di- 及び tri-chlorothiophene の混合物が得られる⁽⁶⁾が、(II) のみを好収率で得るには次の如くする。即ち thiophene 10g, surfuryl chloride 17g, absol. ether 20g の混合液に触媒として少量の AlCl_3 を加へ密栓して一夜放置後、水を加へて水蒸気蒸溜する⁽⁷⁾。溜出した油状物を乾燥、精溜し、未反応 thiophene の少量を回収し、bp 130~133° の 2-mono-chlorothiophene 7g を得る。無色の chlorobenzene 臭を有する液体である。収率 50%。

2,5-Dichlorothiophene (III), 冷thiophene に Cl_2 を通じて得られる置換生成物から (II) を分離し、その後溜を精溜し bp 169~170° の溜分をとる。

2,3,5-Trichlorothiophene (IV), 及び 2,3,4,5-tetrachlorothiophene (V)⁽⁶⁾、後述する如く, thiophene を含む粗 benzene に直接 Br を加へて, benzene から分離した 2,5-dibromo-thiophene (或はその副溜分でもよい) を氷冷しつゝ、これに過剰の Cl_2 を通じ、生成物を alc. KOH で煮沸し、alcohol を回収した残渣を水洗し、ether 抽出する。抽出物を精溜して bp 206~207° の trichlorothiophene 及び bp 240~245° の tetrachlorothiophene を得る。後者は冷却すると結晶する。mp 36°, 針状結晶(dil.-alcohol から再結)。生成の率は $\text{IV/V}=1/10\sim 1/8$ であつた。

2-Bromothiophene (VI), thiophene 30g を氷醋 150cc に溶し、冷却攪拌しつゝ、これに Br 60g を氷醋 300cc にとかした溶液を徐々に滴下する。反応生成物を水洗し、alc. NaOH で暫時煮沸した後、水蒸気蒸溜する。溜出した油状物を精溜すれば bp 150°⁽⁶⁾ の (VI) 15g を得る。収率 26%。

2,5-Dibromothiophene (VII), thiophene を冷却しつゝ、之に Br を滴下して、暫くの後、水洗及び alkali 洗滌し、更に alc. KOH で短時間煮沸した後、水を加へて重い油状の反応生成物を分ち、精溜する。bp 210~211° の溜分を23%得る。この場合(VI)及び(VIII), (X), をも可成の量副生する。或は又 thiophene を夾雑する粗 benzene を少量の Br で処理し、benzene を溜去した残渣に就て上と同様に処理⁽¹¹⁾してもよい。1509g の粗 benzene から (VII) 12.7g (bp 207~210°) が得られた。

2,3,5-Tribromothiophene (VIII), (VII) 10g を冷却しつゝ、之に Br 7g を滴下し暫時放置した後、水洗し、alc. KOH と 30 min. 煮沸し、水蒸気蒸溜する。溜出物を冷却すると固化するから之を alco-

hol から再結する。柱状結晶, mp 29°, bp 259~260°
2,3,4,5-Tetrabromothiophene (IX), (VII) 或はその副生後溜分(bp 220° 以上)に過剰の Br を加へて 24 hrs. 冷却して放置する。後処置は (VIII) と同様に行ひ、mp 115~116⁽¹³⁾ の針状結晶(alcohol から再結)を得る。(VII) を原料としたときの収率は 78%であつた。

Ociachlorothiophene (X), 2-Iodothiophene⁽¹⁵⁾ を chloroform に溶し Cl_2 を通ずると激しく HCl を発生し、やがて I_2 が遊離してくる。反応液を NaOH で洗ひ chloroform 層を分ち乾燥後、溶媒を溜去した残渣を alcohol から再結して、mp 215~216° のプリズム状結晶を得る。この物質は 100° 附近で軟化し、昇華し初め、樟腦様の臭を有つ。収率 65%。

Thiophene-mono-mercuric-chloride (XI) thiophene 10g, ethanol 100g, HgCl_2 の冷飽和水溶液 1000g, 30% NaAcO 200g を混合して激しく攪拌し、数日間放置すると白色結晶を沈澱するから、これを濾別し、濾液に約 2 容の水を加へて更に同量の結晶を析出させる。両結晶を合せて水洗し乾燥する。多量の alcohol と煮沸し、保温濾過を反覆し、濾液を冷却してもはや結晶が析出なくなるまで抽出する。結晶を多量の alcohol から再結し mp 183°⁽¹⁶⁾ の白銀状光沢を有つ板状結晶 20g を得る。収率 61%, 幾分か揮発性あり 100° 附近で昇華し始める。

2,2'-Mercuric-dithienyl (XII), (XI) 2.5g を acetone 45cc にとかし、NaI 2.5g の acetone 溶液を加へると白色沈澱を生成する。数 hrs. 放置後、NaCl を含む沈澱を吸濾し濾液に 2 容の水を加へて析出する沈澱を合せ、完全に水洗して、乾燥する。benzene から再結し mp 198~199°⁽¹⁷⁾ の結晶 1.3g を得た。収率 90%, iodo-thiophene からも全く同様に (XII) が得られる。

殺虫試験

合成によつて得た thiophene 及びその誘導体 (11 種) の、昆虫に対する毒力の有無を予備的に験するために、鱈 (*Misgurnus anguillicaudatus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis* L.) の幼虫、及びイエバエ (*Musca domestica* L.) の成虫を用ひて試験を行つた。本試験は大体の傾向、毒性の有無を知るのを目的とし、実験回数も少いので推計学的吟味は行わなかつた。

[A] 殺鱈試験は rotenoids の研究に於て行はれた方法にならつて、下記の処方による試験乳化液を各化合物に就て調製し、その 50cc 宛を 300cc 容の三角瓶にとり、比較的均一な鱈 (個体重 5g 位のもの) 5 匹宛を試験夜に投入し、時間的にその mortality を見た。各区 5 匹に就て得た結果を第 1 表に示す。

記述の便宜上、各化合物の名称を省略し次の如き番号を以て表示する。合成、殺虫試験及び殺菌試験を通じて共通である。比較のため γ -BHC 及び DDT を入れた。

- (I) thiophene
- (II) 2-mono-chlorothiophene
- (III) 2,5-di-chlorothiophene
- (IV) 2,3,5-tri-chlorothiophene
- (V) 2,3,4,5-tetra-chlorothiophene
- (VI) 2-mono-bromothiophene
- (VII) 2,5-di-bromothiophene
- (VIII) 2,3,5-tri-bromothiophene
- (IX) 2,3,4,5-tetra-bromothiophene
- (X) octa-chlorothiophene
- (XI) thiophene-monomercuric-chloride
- (XII) 2,2'-mercuric-diethienyl
- (XIII) γ -BHC
- (XIV) DDT

Composition of test emulsion.

- 0.05g of each toxicant
- 1cc of acetone
- 0.25g of gum arabic
- 50cc of distilled water

Table 1. Toxicity test of thiophene derivatives. Mortality of loach in 0.1% emulsion.

Code No.	Mortality after (min.)							Nos. of loach
	10	20	30	35	45	60	120	
Control	0	0	0	0	0	0	0	50
(I)	13	25	48	50	—	—	—	50
(II)	0	9	38	46	50	—	—	50
(III)	0	14	49	50	—	—	—	50
(IV)	0	13	28	41	45	50	—	50
(V)	0	0	24	28	28	49	50	50
(VI)	0	14	43	47	50	—	—	50
(VII)	0	11	42	45	50	—	—	50
(VIII)	0	0	9	14	47	50	—	50
(IX)	0	0	11	23	25	41	50	50
(X)	+	0	0	21	34	50	—	50
(XI)	+	17	46	50	—	—	—	50
(XII)	+	0	0	9	26	47	50	50
(XIII)	+	26	38	50	—	—	—	50
(XIV)	+	13	37	39	45	50	—	50

+ indicates severe reaction of loach.

供試験の個体差と、死の判定が不明確を欠くので、一貫した傾向を得られなかつたが、大体に於て、mono-

di-halogen 置換体が毒性強く、tri-,tetra- 置換体は弱くなり、更に halogen の飽和したものは著しく毒性がなくなることが定性的に言へよう。ClHg- 導入は毒性を増し (XI) は BHC に匹敵する毒性を示した。

[B] 野生アズキゾウムシの幼虫を1回に約20匹前後宛、内径15mm 長さ50mm のガラス管に吸取り、その両端を密な真鍮網で封じ、上記[A]と同じ組成の試験乳化液中に10秒間浸漬した後供試虫をベトリ皿に移し、時間的に mortality を記録する。各区5回宛、計100匹前後に就ての結果は第2表に示す如くである。

Table 2. Toxicity of thiophene derivatives against cowpea-weevil. Mortality after soaking in 0.1% emulsion for 10 seconds.

Code No.	Mortality% after				
	15min	50min	90min	200m'n	24hrs.
Control	0	0	0	0	0
(I)	0	21.7	23.0	27.4	60.1
(II)	0	29.1	36.7	38.1	82.6
(III)	60.8	78.1	82.4	98.2	100.0
(IV)	27.5	31.0	35.1	37.5	68.2
(V)	0	23.0	52.3	56.1	100.0
(VI)	58.1	62.5	70.3	79.1	100.0
(VII)	49.4	68.3	77.5	79.3	100.0
(VIII)	7.2	47.1	50.1	58.3	100.0
(IX)	28.5	45.8	49.3	60.9	100.0
(X)	38.1	42.5	53.1	64.1	100.0
(XI)	87.1	98.5	100.0	100.0	100.0
(XII)	8.4	24.9	49.3	48.5	81.6
(XIII)	40.3	60.3	93.5	100.0	100.0
(XIV)	30.4	53.8	89.3	100.0	100.0

アズキゾウムシに対しては、di-halogen 置換体が毒性強く、更に (XI) は BHC, DDT にまさる毒性を示した。

[C] イエバエの成虫に対する殺虫試験は Campbell の turn table method を改良した装置及び操作方法⁽¹⁸⁾によつた。即ち継代飼育の標準イエバエの羽化後4~5日の均一な成虫を集め1回に約20匹前後をベトリ皿にとり金網蓋をしてガラス円筒の下部に固定し、円筒上部中央の小孔からピペットにとつた各化合物の酒精溶液(0.5%) 1cc を約20封度の加圧下に spray gun で円筒内に噴霧する。(約60sec)。噴霧終了後直ちに小孔を閉じると共に円筒とベトリ皿との間のガラス板を引出して、供試虫を噴霧に曝す。このまゝ10min. 放置した後、ベトリ皿を取はずして供試虫

を別の容器に移し餌を与へて約30°の恒温室に24hrs. 放置した後の致死率を観察した。供試虫各区計100匹前後に就いて得た結果は第3表の如くである。

Table 3. Toxicity against common housefly in settling mist of 0.5% alcoholic solution of thiophene derivatives

Code No	Mortality% after 24 hrs.
Control	0
(I)	4.5
(II)	8.9
(III)	5.0
(IV)	0
(V)	41.1
(VI)	3.5
(VII)	1.2
(VIII)	0
(IX)	22.4
(X)	1.7
(XI)*	66.5
(XII)**	35.4
(XIII)	100
(XIV)	86.7

* ca. 0.2%, ** ca. 0.1%, (saturated)

これによれば thiophene 及び Cl-, Br- 置換体には BHC 及び DDT 程度の実用的殺虫効果は期待出来ないように思はれるが thiophene-mercuric-chloride (XI) には優れた殺虫性が認められる。

殺菌試験
現在農薬としての有機殺菌剤に就てその効力を確認されたものは dithiocarbamates, quinones, imidazolines, phenylmercury compounds, quaternary ammonium detergents, thiuram disulfides, chlorophenates, naphthenates, nitrosopyrazoles, perchloromethyl derivatives. 等多種にわたつて居り、有機化合物の特有の核或は基と殺菌効力の関係を検索する事は新殺菌剤の創造に當つて一般的な方法となつて居る。thiophene 誘導体にはその殺菌効力に関する報告は殆んど見られず、此の分野の化合物を検討することは興味ある問題と考へられる。著者等は前記12種の thiophene 誘導体にて植物病原菌特に稲熱病菌に就て主にスライド試験により、それらの殺菌効力を試験し、農業用殺菌剤としての使用可能性を予備的に検討した。

(D) 選抜試験

前記12種の化合物に就て、有効なものを選抜するため、先づ一応0.1%の濃度の供試液を作製した。供試液はすべて水に不溶なので、メノール乳鉢で細粉とし、0.1g を3.5cc の methanol に加温溶解せしめ直ちに gum arabic 0.05% 及び sodium lauryl sulfate 0.01% を含む蒸溜水 97~95cc を加へて乳化したものを用いた。殺菌試験⁽¹⁹⁾ は、クロム硫酸で処理後蒸溜水で清洗したガラス、スライドを供試液中に浸漬して取出し垂直に保持して下端の薬液を切つた後、水平に放置して水分を完全に蒸発せしめたものに稲胡麻葉枯病菌 (*Ophiobolus Miyabeanus* Ito et Kuri-

bayashi). 甘薯黒星病菌 (*Macrosporium bataticola* Ikata), (以上2種は馬鈴薯煎汁寒天に培養) 及び稲熱病菌 (*Piricularia oryzae* Bri. et Cav.) (稲葉煎汁寒天に培養) の培養後10日前後のものから作った孢子懸濁液を各スライドに3滴宛滴下し、大型シャーレの湿室に保持して、28° に48 hrs, 放置した後取出して検鏡し、孢子の発芽率を観察した。各供試菌とも3回反復試験した結果を第4表に示す。尚孢子の発芽率は各試験の数値が比較的分散しているので

- A : 0~20% germination
- B : 21~40% "
- C : 41~60% "
- D : 61~80% "
- E : 81~100% "

の5段階に分けて表示した。

Table 4. Preliminary tests of fungicidal activities of thiophene derivatives.

Code No.	Test fungi		
	<i>Macrosporium bataticola</i>	<i>Piricularia oryzae</i>	<i>Ophiobolus miyabeanus</i>
(I)	E	E	E
(II)	E	E	E
(III)	E	E	E
(IV)	E	E	E
(V)	A	A	B
(VI)	E	E	E
(VII)	E	E	E
(VIII)	B	B	C
(IX)	C	B	B
(X)	E	E	E
(XI)	A	A	A
(XII)	C	B	C

Fungicidal effect is as following order :

A>B>C>D>E

第4表から (V), (VIII), (IX), (XI), (XII), の5化合物に殺菌効力を認めたので、これらに就いて更に0.05%及び0.01%の濃度で、上記と同様にスライド試験を行ひ第5表の如き結果を得た。

第5表に見る如く (XI) を除き、0.01%の濃度では全て孢子の発芽が見られ、(XI) 以外には大きな殺菌効力を期待し得ない事が判明した。

(E). Thiophene-mercuric-chloride (XI) と Phygon の比較試験。

(D) に於て効力を認められた (XI) を quinone 系殺菌剤, Phygon (2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone 97% 含有の水和剤) と比較しつゝ濃度を下げて

発芽抑制の限界を調べた。

Table 5. Fungicidal tests with thiophene derivatives against *Firicularia oryzae*

Code No.	concentration	% of germination	length of germ tube
(V)	0.05%	41.6	+>
	0.01	87.5	+
(VII)	0.05	60.2	+
	0.01	75.5	++~+++++
(IX)	0.05	65.9	++~+++++
	0.01	70.3	++~+++++
(XI)	0.05	0	0
	0.01	0	0
(XII)	0.05	85.0	+++++
	0.01	87.5	+++++<
Control		98.3	+++++<

第6表に見る如く、両者とも0.001%が孢子発芽抑制の限界と考へられるが、それ以下の濃度に就いて孢子発芽の状態を見るに *Phygon* では急速に発芽管長の増加が見られるが *thiophene-mono-mercuric-chloride* (XI) では比較的緩かであり両者の水に対する溶解度に起因するものと推察される。

Table 6. Fungicidal tests with thiophene-monomeric-chloride and *Phygon*.

Code No.	concentration	% of germination	length of germ tube
(XI)	0.01%	0 %	-0
	0.005	0	0
	0.001	5.1	+>
	0.00075	5.9	+~+++++
	0.0005	17.1	+~+++++
	0.00025	28.5	+~+++++
	0.0001	80.5	+~+++++
<i>Phygon</i>	0.01	0	0
	0.005	0	0
	0.001	10.5	+
	0.0005	50.1	+~+++++
	0.00025	96.7	+++++<
	0.0001	96.2	+++++<
Control		97.4	+++++<

(F) *Thiophene-mono-mercuric-chloride* (XI) の種子殺菌試験

(XI) を種子殺菌剤として用ひる場合を想定し、水稻種子上の稲熱病菌に就いて、その効力を試験した。なるべく均一な粒の大きさの水稻種子(品種、愛知旭)を選び 155°, 30min. 乾熱殺菌した後無菌的に稲熱病原菌の孢子懸濁液に浸漬した後、水を切り CaCl₂ 上に乾燥する。第7表に示す如き濃度の薬液に 100 粒/10cc の割合で 15° で 6 hrs., 処理した後、種子をピンセットで取出し、馬鈴薯煎汁寒天の平面上に移して、28° で 7 日間培養した後、種子から発生した菌の発生数を調査した。猶、本試験及び次の水稻発芽に対する試験に於ては供試液中の alcohol の影響を考慮して、分散状態は悪いが alcohol を除いて、直接化合物を分散させたものを供試液とした。又供試液の低濃度では、調製に際し侵入した bacteria の発生も見られたので之も合せて観察した。比較の為 *Usplun* (有効成分 6%, Hg として 2.6% 以上含有) を使用した。第7表の結果は25粒宛4組の合計である。

Table 7. Experiments on seed disinfections with thiophene-mono-mercuric-chloride and *Usplun*.

Code No.	concentration	appeared fungi	appeared bacteria
(XI)	0.05%	0	0
	0.01	0	0
	0.005	8	2
	0.001	14	6
<i>Usplun</i>	0.1	0	0
	0.05	2	4
	0.01	10	18
Control		100	100

(G) 水稻種子の発芽に対する影響。(XI) を農薬として使用する場合植物生育に対する薬害の問題は重要な因子と考へられるので前記 (F) の種子殺菌に用ひた濃度で水稻種子の発芽に対する影響を予備的に試験した。水稻種子(品種、愛知旭)を 28° で 24 hrs. 水浸して発芽直前にある種子を前記 (F) 試験の濃度の薬液に 100粒/10cc の割合で 28° に 20hrs. 処理した後、水洗し、ペトリ皿にガーゼを敷いて水分保持させたものの上に播種して、25° の定温器に 9 日間保つて発芽伸長させた後、草丈、発根数を調査し第8表の如き結果を得た。幾分徒長の傾向が認められたが種子殺菌に有効な濃度では安全性の限界にあるものと考えて差支ないであらう。

Table 8. Effects of thiophene-mono-mercuric-chloride and Usplun on the germination of rice seed.

	Concentration	plant height	length of root	number of root	% germination
(XI)	0.1 %	3.5±1.52	3.8±2.82	4.5±1.39	15%
	0.05	6.5±1.41	9.2±1.95	5.4±1.31	100
	0.01	7.7±2.01	11.7±2.36	5.7±1.20	100
	0.005	8.2±1.61	11.6±2.28	5.7±0.95	100
	0.001	7.1±1.98	9.2±2.23	5.5±1.97	100
Usplun	0.1	7.0±2.01	7.4±2.05	6.2±1.75	100
	0.05	8.8±1.78	10.1±2.22	6.1±1.47	100
	0.01	8.5±1.46	12.4±3.31	5.7±1.08	100
Control		7.8±1.70	9.5±2.20	5.8±1.00	100

総括

Thiophene 及びその Cl-, Br- 誘導体、及び Hg- 誘導体12種を合成し、それらの殺虫性及び殺菌性を予備的に試験検討した。その結果 Cl-, Br- 誘導体では昆虫に対する毒性弱く、且又 halogen 置換数と毒性との間には規則性が認められず、実際の殺虫効果は期待出来ない。然し乍ら thiophene-mono-mercuric-chloride は BHC, DDT に匹敵する毒性を発揮することを知った。これは単に -HgCl の導入による Hg の毒性のみに因るものでなく thiophene 核の影響も考へられ主として stomach poison として考へられる有機重金属化合物が contact poison として可成の効力を示すことは興味ある事柄である。稲熱病菌を対照とした予備的殺菌試験の結果は halogen 誘導体の殺菌力は弱く、thiophene-mono-mercuric-chloride に比較的大きい殺菌力のあることを示した。この Hg 誘導体のスライド試験による孢子発芽抑制の限界は 0.001% 台であり Phygon の同濃度のものに匹敵し種子殺菌試験では 0.01% で完全であり、水稻種子の発芽に対する薬害は 0.01% では認められず Usplun と同様むしろ促進の傾向を有し、安全性の限界内に存することを認め得た。

本研究は武居教授の御指導のもとに行つたものであり、こゝに深甚の謝意を表すものである。猶、thiophene の分離は大阪ガス中央研究所和薬正男氏吉川二郎氏前沢正礼氏に負ふ所が大である。殺虫試験には西村昭氏、篠原照巳氏辻岡守君の御助力を得た、記して謝意を表す。

文 献

1. Steinkopf. Ann. 403, 1, (1914)
2. U. S. Pat. 1421 743.
3. C. A. 16, 3093 (1922).

4. Meyer. Ber. 17, 2642 (1884)
5. Dimroth. Ber. 32, 753. (1899)
6. Weitz. Ber. 17, 794. (1884)
7. Töhl. Ber. 26, 2947. (1893)
8. Weitz, Ber. 17, 796. (1884)
9. Töhl. Ber. 27, 2835. (1894)
10. Meyer. Ber. 16, 1469. (1883)
11. Meyer. Ber. 18, 1489. (1885)
12. Rosenberg. Ber. 18, 1773 (1885)
13. Meyer. Ber. 16, 2172. (1883)
14. Willgerudt. J. pr. (2): 33, 150. (1886)
15. Org. Synth. Col. Vol. II. 231.
16. Volhard. Ann. 267, 176. (1892)
17. Steinkopf. *ibid.* 413, 320. (1892)
18. 防虫科学 15. 91 (1950)
19. Phytopathology 33. 7, 627. (1943).

Résumé

Thiophene, chloro-, bromo-, and mercuric-derivatives of thiophene were synthesized and their toxicities were tested against insects and fungi. Preliminary insecticidal tests showed the inferior insecticidal activities of chlorinated and brominated thiophenes and no relationship between the number of halogen substitution and the toxicity was observed. But thiophene monomeric chloride was toxic against the common house fly in the mist of alcoholic solution. In the fungicidal tests against the spores of three species of phytopathogenic fungi (Piricularia oryzae, Ophiobolus graminis, and Macrosporium bataticola), five of these compounds showed some fungicidal effect at the concentration of 0.1 per cent as shown in Table 4. Then these five compounds were tested against P. oryzae at lower concentrations. Thiophene monomeric chloride was found to be effective at the concentration below 0.01 per cent. The fungicidal activity of this compound was then compared with that of Phygon (2,3-dichloro-1, 4-naphthoquinone, 97 per cent). Both compounds prevented the spore germination of P. oryzae up to the concentration of 0.005 per cent. At the concentration below 0.005 per cent, thiophene monomeric chloride appeared to be slightly superior to Phygon. The disinfectional effect of thiophene monomeric chloride against the spores of P. oryzae on rice seeds was compared with that of Usplun. The former showed almost as equal effect as the latter. As the results of examinations, on the influences of thiophene monomeric chloride and Usplun on rice seeds germination, it came to the conclusion that thiophene mono-mercuric chloride could be used as a disinfectant without inhibiting the germination of rice seeds.