

クロール・ニトロフェノールの木材腐朽菌 に対する殺菌性について

井上吉之・三谷四郎

(木材化学第2研究室)

Yoshiyuki INOUE and Shiro MITANI : On the Influence of
varicus chlor, nitro and chlor-nitrophenols against
wood-destroying fungi

緒 言

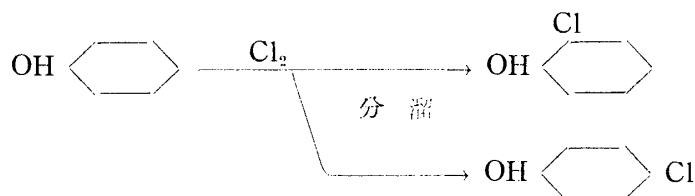
有機化合物のクロール，ニトロ化合物は木材防腐剤として有効であるという事は古くより知られているが，各人各様の試験方法並びに供試菌を用いているため之等の薬剤の殺菌力の優劣を論ずる場合には注意を要する。本報文に掲げた薬剤中にも現在迄に殺菌力を検定した報文はあるが，各人が一種乃至数種の薬剤の殺菌力を検定しているにすぎない。故に之等のものを系統的に合成し且殺菌力の検定を行つた。之等のものの中には現在使用されている Pentachlorphenol 並びに Dinitrophenol が含まれている。

供試薬剤の合成

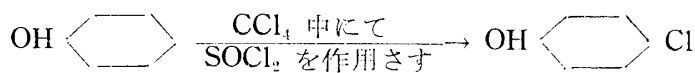
供試薬剤は次の方法を用いて合成した。

Chlorphenol の合成法

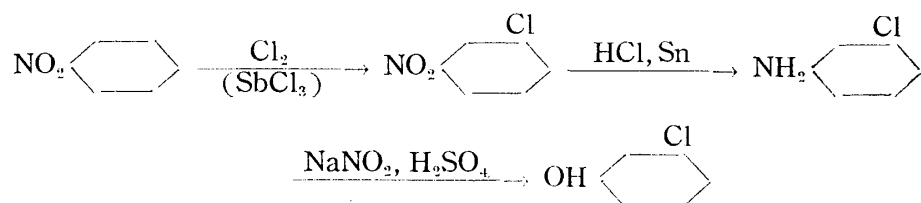
o-Chlorphenol



p-Chlorphenol

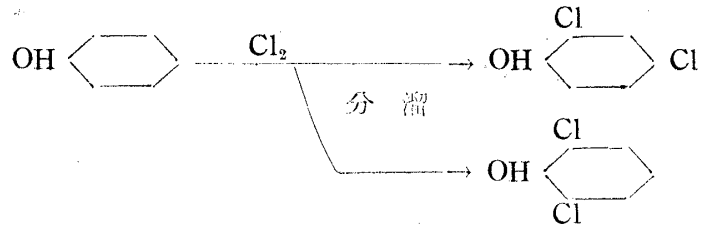


m-Chlorphenol

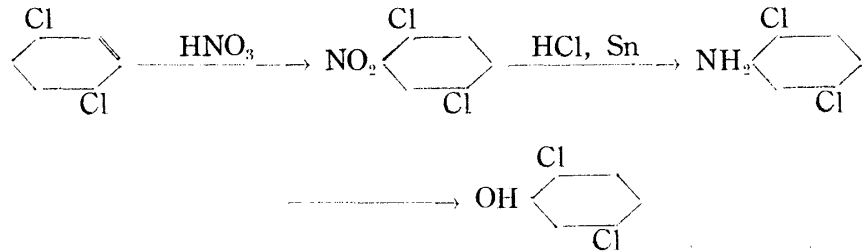


2, 4-Dichlorphenol

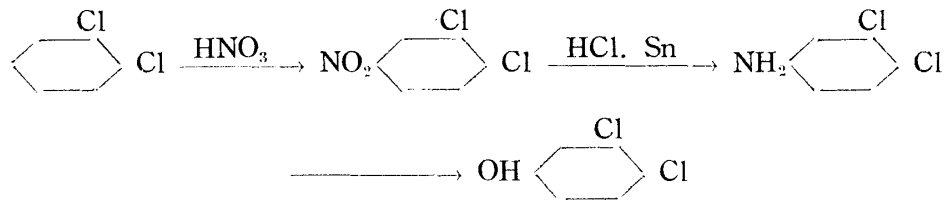
2, 6-Dichlorphenol



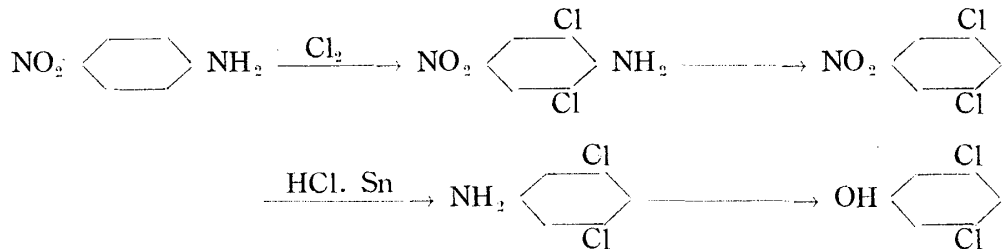
2, 5-Dichlorphenol



3, 4-Dichlorphenol

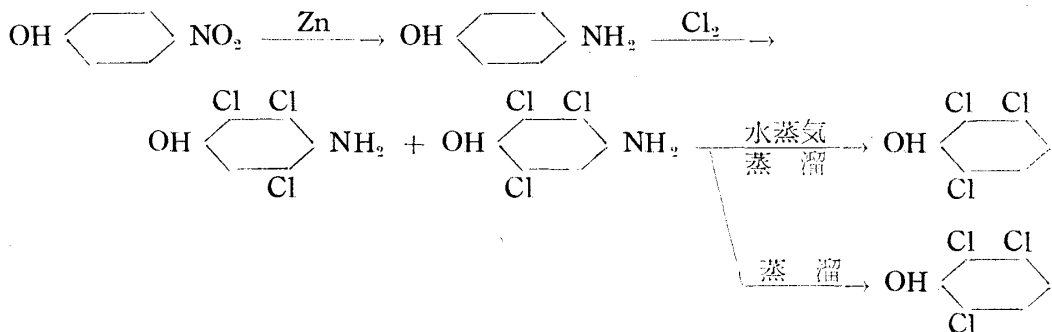


3, 5-Dichlorphenol

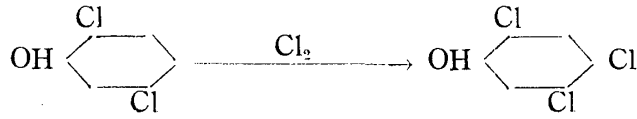


2, 3, 5-Trichlorphenol

2, 3, 6-Trichlorphenol



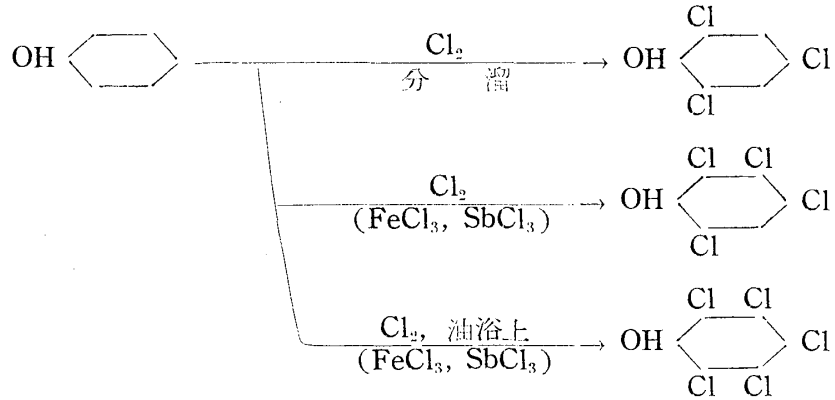
2, 4, 5-Trichlorphenol



2, 4, 6-Trichlorphenol

2, 3, 4, 6-Tetrachlorphenol

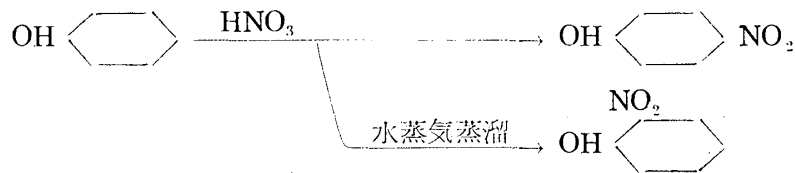
Pentachlorphenol



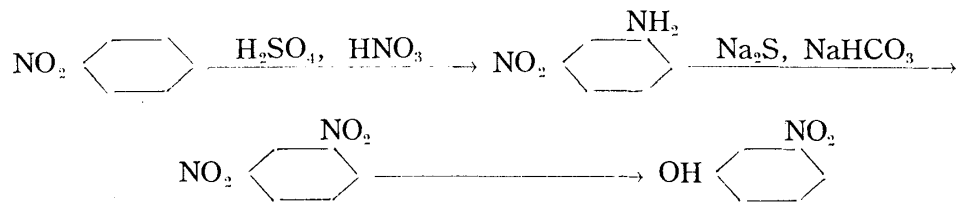
Nitrophenol の合成法

o-Nitrophenol

p-Nitrophenol



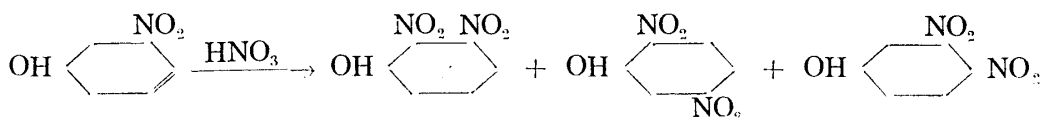
m-Nitrophenol

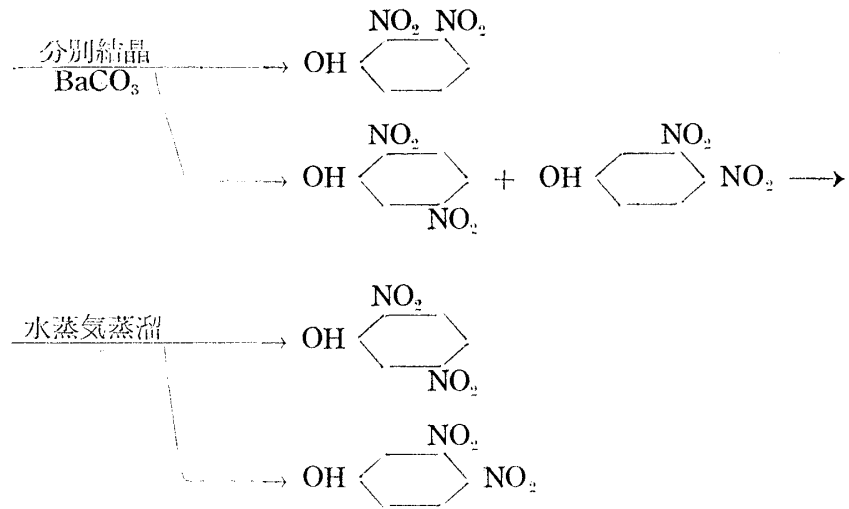


2, 3-Dinitrophenol

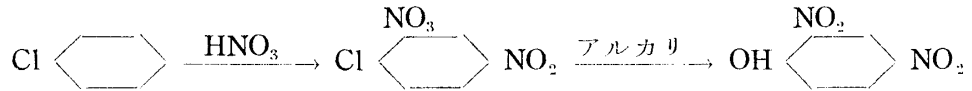
2, 5-Dinitrophenol

3, 4-Dinitrophenol

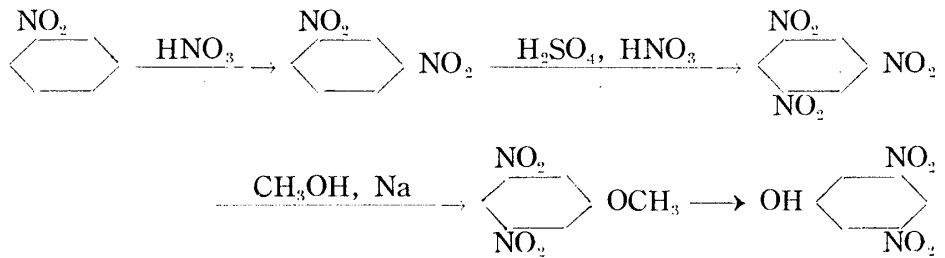




2, 4-Dinitrophenol

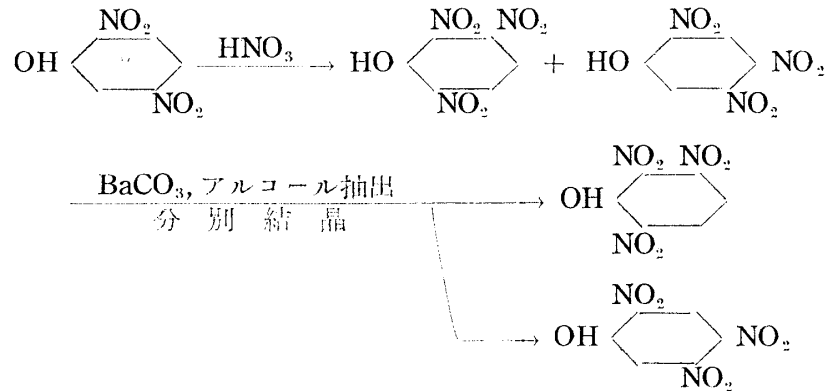


3, 5-Dinitrophenol



2, 4, 5-Trinitrophenol

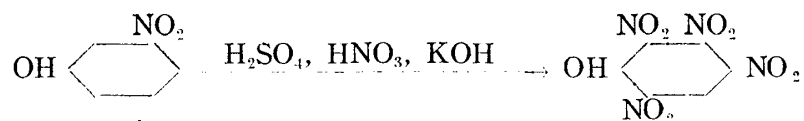
2, 3, 6-Trinitrophenol



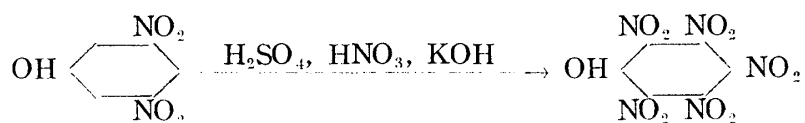
2, 4, 6-Trinitrophenol (ピクリン酸)



2, 3, 4, 6-Tetranitrophenol



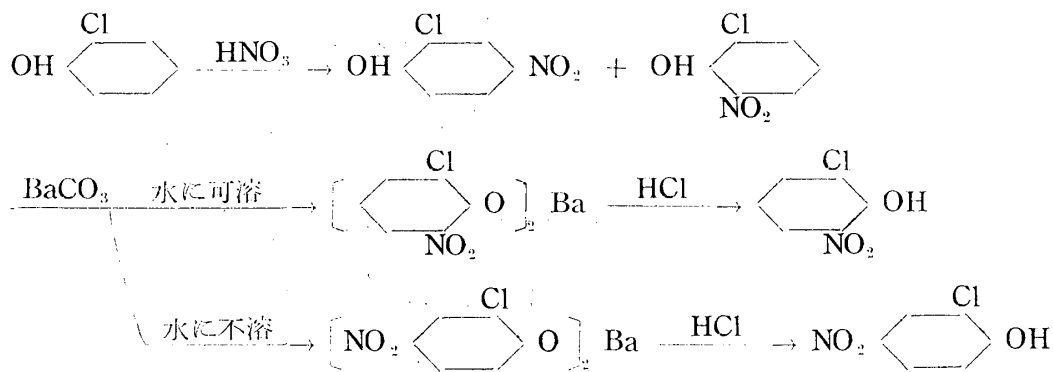
Pentanitrophenol



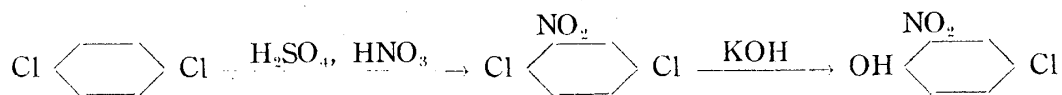
Chlor-nitrophenol の合成法

2-Chlor-4-nitrophenol

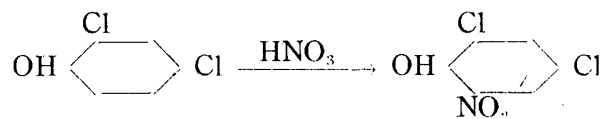
2-Chlor-6-nitrophenol



4-Chlor-2-nitrophenol



2, 4-Dichlor-6-nitrophenol



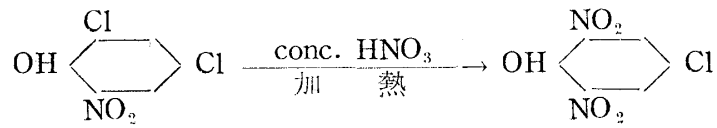
2, 4, 6-Trichlor-3-nitrophenol



2-Chlor-4, 6-dinitrophenol



4-Chlor-2,6-dinitrophenol



供試薬剤の性質

第1表 Chlorphenol

使 用 薬 剤 名	融点 °C	沸点 °C	性 状
Monochlorphenol			
o-Chlorphenol		175~ 6	無 色 油 状
p-Chlorphenol	38~ 9	217	白 色
m-Chlorphenol	28	214	無 色 油 状
Dichlorphenol			
2, 4-Dichlorphenol		209~10	無 色 油 状
2, 5-Dichlorphenol	51	215	無 色 結 晶
2, 6-Dichlorphenol	65	218~19	無 色 結 晶
3, 4-Dichlorphenol	64.5	145	無 色 結 晶
3, 5-Dichlorphenol	68	233	無 色 結 晶
Tri-, Tetra-, Penta-chlorphenol			
2, 3, 5-Trichlorphenol	35	248~ 9.5	無 色 結 晶
2, 3, 6-Trichlorphenol	53~ 4	252~ 3	無 色 結 晶
2, 4, 5-Trichlorphenol	66~ 7	251	無 色 針 状 結 晶
2, 4, 6-Trichlorphenol	66~ 7	243~ 5	無 色 結 晶
2, 3, 4, 6-Tetrachlorphenol	68~72	Kp ₂₃ 164	無 色 結 晶
Pentachlorphenol	190~ 1	昇 華	無 色 結 晶

第2表 Nitrophenol

使用薬剤名	融点 °C	性状
Mononitrophenol		
o-Nitrophenol	45	黄色結晶
p-Nitrophenol	113	無色針状結晶
m-Nitrophenol	95	白色針状結晶
Dinitrophenol		
2, 3-Dinitrophenol	144	黄色針状結晶
2, 4-Dinitrophenol	113	黄色
2, 5-Dinitrophenol	104	淡黄色針状結晶
3, 4-Dinitrophenol	135~ 6	白色針状結晶
3, 5-Dinitrophenol	122	無色
Tri-, Tetra-, Pentanitrophenol		
2, 4, 5-Trinitrophenol	118~ 9	白色針状結晶
2, 3, 6-Trinitrophenol	95~ 6	白色針状結晶
2, 4, 6-Trinitrophenol	121	黄色板状結晶
2, 3, 4, 6-Tetranitrophenol	140	淡緑色結晶
Pentanitrophenol	140	黄色結晶

第3表 Chlor-nitrophenol

使用薬剤名	融点 °C	性状
2-Chlor-4-nitrophenol	111	白色針状結晶
2-Chlor-6-nitrophenol	70	黄色針状結晶
4-Chlor-2-nitrophenol	72	黄色針状結晶
2,4-Dichlor-6-nitrophenol	124	黄色板状結晶
2,4,6-Trichlor-3-nitrophenol	69	淡黄色針状結晶
2-Chlor-4,6-dinitrophenol	113	無色針状結晶
4-Chlor-2,6-dinitrophenol	81	黄色針状結晶

殺菌力の検定方法

試験方法は寒天培養基法(重量法)を採用し、シャーレ法により菌を接種後1日後、3日後、5日後、7日後に菌叢の直径を計り、7日間に菌の発育を全然認められなかつたものは死滅したものと見做した。尙同一試験を3度行い平均値を採用した。

使用した培養基の成分は次のものを用いた。

馬鈴薯エキス	57%	1kg の馬鈴薯を 3l にしたもの
グルコース	1%	
薬液	40%	
寒天	2%	

薬液は溶剤に溶解しアラビヤゴム粉末にて水に乳化させたものを使用した。

供試菌並びに試験温度は次の通りで行つた。

Schizophyllum commune Fr. スエヒロタケ

28°C

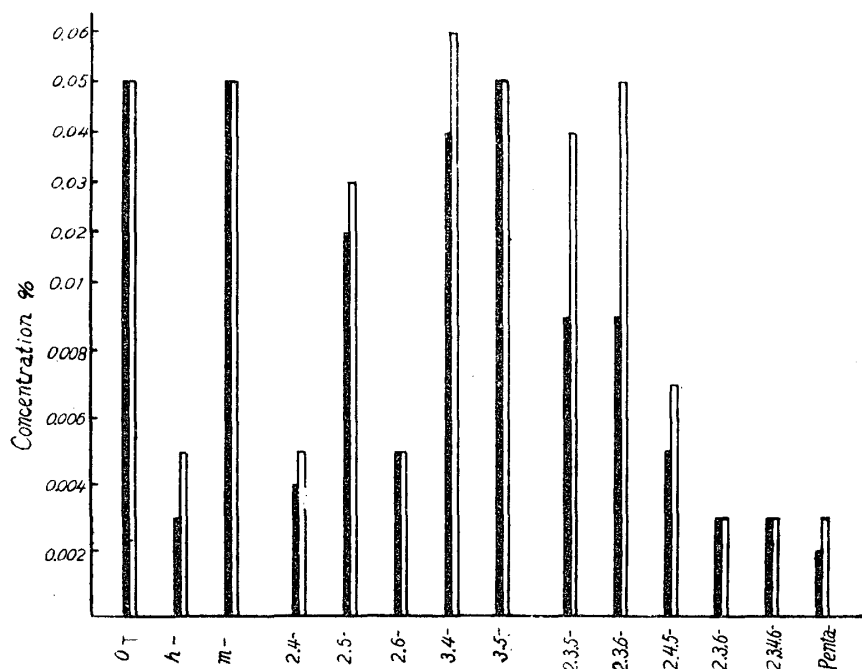
Polystictus sanguineus Fr. ヒイロタケ

35°C

殺菌試験結果

A クロールフェノール

Fig. 1



〔註〕 ■ : *Schizophyllum commune* Fr.
 ▨ : *Polystictus sanguineus* Fr.

之等の図、表にて明らかな如く、スエヒロタケ、ヒイロタケに対する毒性は Penta-chlorphenol, 2, 3, 4, 6-Tetra-chlorphenol, 2, 4, 6-Tri-chlorphenol の3種は殆んど差異なく、次いで p-Chlorphenol, 2, 4-Dichlorphenol, が強い毒性を示した。之等の殺菌力の強いものは 2, 6-Dichlorphenol, を除いてはすべて Para の位置に塩素が存在してい

る。尙 Para の位置に塩素が存在し殺菌力の弱いと考えられるものは 3, 4-Dinitrophenol のみであつた。

第4表 Monochlorphenol

	ス エ ヒ ロ タ ケ						ヒ イ ロ タ ケ							
	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.
o-Chlorphenol	0.05	5.0	-	-	-	-	0.05	0.05	5.0	-	-	-	-	0.05
	0.03	//	+	18.1	30.7	52.6	0.05	0.03	//	-	21.6	33.2	40.8	0.05
p-Chlorphenol	0.003	//	-	-	-	-	0.003	0.005	//	-	-	-	-	0.005
	0.002	//	-	-	+	12.6	0.003	0.003	//	-	±	14.0	21.0	0.005
m-Chlorphenol	0.05	//	-	-	-	-	0.05	0.05	//	-	-	-	-	0.05
	0.04	//	-	12.1	26.5	40.3	0.05	0.03	//	-	±	11.5	18.5	0.05

Dichlorphenol

	ス エ ヒ ロ タ ケ						ヒ イ ロ タ ケ							
	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.
2, 4-Dichlorphenol	0.004	5.0	-	-	-	-	0.004	0.005	5.0	-	-	-	-	0.005
	0.003	//	-	-	+	18.6	0.004	0.003	//	-	±	24.5	59.0	0.005
2, 5-Dichlorphenol	0.02	//	-	-	-	-	0.02	0.03	//	-	-	-	-	0.03
	0.01	//	-	16.5	28.3	39.6	0.02	0.02	//	-	-	±	±	0.03
2, 6-Dichlorphenol	0.005	//	-	-	-	-	0.005	0.005	//	-	-	-	-	0.005
	0.004	//	+	19.6	32.8	54.0	0.005	0.003	//	±	±	11.0	16.7	0.005
3, 4-Dichlorphenol	0.04	//	-	-	-	-	0.04	0.06	//	-	-	-	-	0.06
	0.53	//	±	11.2	18.6	26.9	0.04	0.05	//	-	±	12.3	25.6	0.06
3, 5-Dichlorphenol	0.05	//	-	-	-	-	0.05	0.05	//	-	-	-	-	0.05
	0.04	//	-	±	18.6	30.2	0.05	0.04	//	-	-	±	±	0.05

Chlorphenol (Tri. Tetra. Penta)

	ス エ ヒ ロ タ ケ						ヒ イ ロ タ ケ							
	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.
2, 3, 5-Tri-Chlorphenol	0.009	5.0	-	-	-	-	0.009	0.04	5.0	-	-	-	-	0.04
	0.008	//	-	±	15.2	23.8	0.009	0.03	//	-	-	±	12.7	0.04
2, 3, 6-Tri-Chlorphenol	0.009	//	-	-	-	-	0.009	0.05	//	-	-	-	-	0.05
	0.008	//	±	12.0	30.5	56.2	0.009	0.04	//	-	±	+	20.1	0.05
2, 4, 5-Tri-Chlorphenol	0.005	//	-	-	-	-	0.005	0.007	//	-	-	-	-	0.007
	0.003	//	-	±	10.1	19.9	0.005	0.005	//	-	±	+	18.1	0.007
2, 4, 6-Tri-Chlorphenol	0.003	//	-	-	-	-	0.003	0.003	//	-	-	-	-	0.003
	0.002	//	-	-	±	12.1	0.003	0.002	//	-	±	12.1	18.9	0.003
2, 3, 4, 6-Tetra-Chlorphenol	0.003	//	-	-	-	-	0.003	0.003	//	-	-	-	-	0.003
	0.002	//	-	±	18.1	30.2	0.003	0.002	//	-	-	±	+	0.003
Penta-Chlorphenol	0.002	//	-	-	-	-	0.002	0.003	//	-	-	-	-	0.003
	0.001	//	-	+	16.1	20.2	0.002	0.002	//	-	-	-	±	0.003

〔註〕 0：接種菌叢の直径 mm

1, 3, 5, 7：1日後, 3日後, 5日後, 7日後の菌叢の直径 mm

-：菌の発育が全然認められなかつたもの

+：菌の発育が認められたもの

K. P.：殺菌濃度

B ニトロ・フェノール

第5表 Mononitrophenol

	ス エ ヒ ロ タ ケ						ヒ イ ロ タ ケ							
	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.
o-Nitrophenol	0.007	5.0	-	-	-	-	0.007	0.02	5.0	-	-	-	-	0.02
	0.006	//	+	10.6	15.0	25.7		0.01	//	-	±	+	13.2	
p-Nitrophenol	0.003	//	-	-	-	-	0.003	0.004	//	-	-	-	-	0.004
	0.002	//	+	+	20.8	38.8		0.003	//	+	12.9	28.6	52.1	
m-Nitrophenol	0.02	//	-	-	-	-	0.02	0.04	//	-	-	-	-	0.04
	0.01	//	±	+	15.2	24.4		0.03	//	-	+	18.1	36.6	

Dinitrophenol

	ス エ ヒ ロ タ ケ						ヒ イ ロ タ ケ							
	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.
2, 3-Dinitrophenol	0.009	5.0	-	-	-	-	0.009	0.02	5.0	-	-	-	-	0.02
	0.008	//	+	15.1	20.3	29.8		0.01	//	-	-	+	14.7	
2, 4-Dinitrophenol	0.007	//	-	-	-	-	0.007	0.009	//	-	-	-	-	0.009
	0.006	//	-	-	±	+		0.008	//	-	+	+	10.8	
2, 5-Dinitrophenol	0.02	//	-	-	-	-	0.02	0.02	//	-	-	-	-	0.02
	0.01	//	-	±	±	25.0		0.01	//	-	±	+	25.0	
3, 4-Dinitrophenol	0.005	//	-	-	-	-	0.005	0.01	//	-	-	-	-	0.01
	0.003	//	-	+	10.6	18.2		0.008	//	-	±	+	12.5	
3, 5-Dinitrophenol	0.02	//	-	-	-	-	0.02	0.05	//	-	-	-	-	0.05
	0.01	//	+	14.3	31.7	52.0		0.04	//	-	-	-	±	

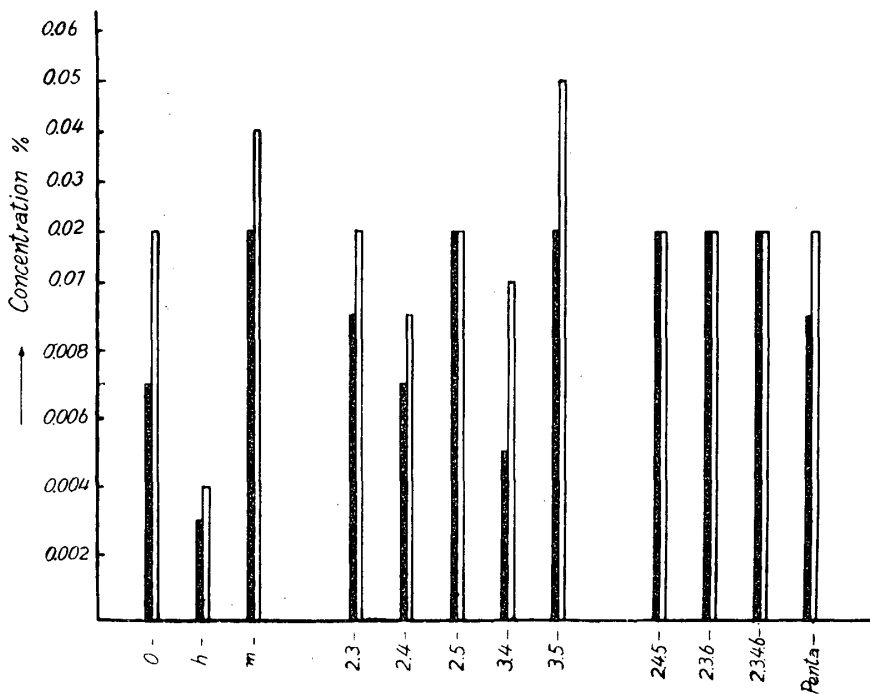
Nitrophenol (Tri-, Tetra. Penta)

	ス エ ヒ ロ タ ケ						ヒ イ ロ タ ケ							
	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.
2, 4, 5-Tri-nitrophenol	0.02	5.0	-	-	-	-	0.02	0.02	5.0	-	-	-	-	0.02
	0.01	//	-	+	+	20.2		0.01	//	-	±	+	8.3	
2, 3, 6-Tri-nitrophenol	0.02	//	-	-	-	-	0.02	0.02	//	-	-	-	-	0.02
	0.01	//	-	±	8.3	16.7		0.01	//	-	±	+	7.1	
2,3,4,6-Tetra-nitrophenol	0.02	//	-	-	-	-	0.02	0.02	//	-	-	-	-	0.02
	0.01	//	-	+	+	8.5		0.01	//	-	+	13.5	18.5	
Penta-nitrophenol	0.009	//	-	-	-	-	0.009	0.02	//	-	-	-	-	0.02
	0.008	//	-	-	+	+		0.01	//	-	+	9.5	16.3	

〔註〕 クロール・フェノールと同じ

之等の表図にて明らかな如く p-Nitrophenol が最も強い殺菌力を示し、他のものは劣る。現在使用されている 2, 4-Ditrophenol は p-Nitrophenol の約 1/2 の殺菌力を示した。尙表、図には省略したが 2, 4, 6-Trichlor-phenol (ピクリン酸) は殺菌力弱く 1% にも両菌共に生存を確認した。

Fig. 2



〔註〕 クロール・フェノールに同じ

C クロール・ニトロフェノール

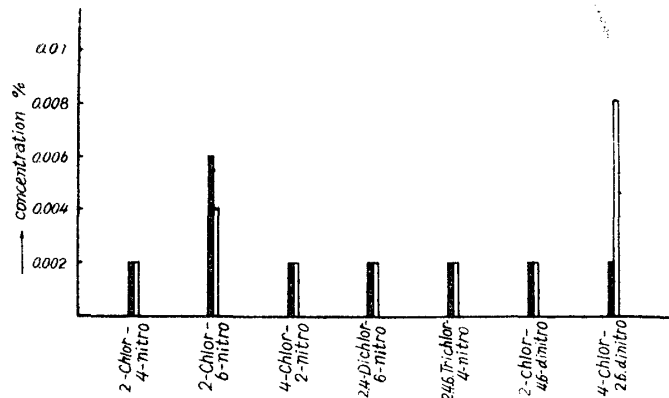
第6表 Chlornitrophenol

	ス エ ロ ヒ タ ケ							ヒ イ ロ タ ケ						
	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.	濃度%	0	1	3	5	7	K.P.
2-Chlor-4-nitrophenol	0.002	5.0	-	-	-	-	0.002	0.002	5.0	-	-	-	-	0.002
	0.001	//	-	+	17.1	27.1	0.001	0.001	//	-	-	+	18.2	0.002
2-Chlor-6-nitrophenol	0.006	//	-	-	-	-	0.006	0.004	//	-	-	-	-	0.004
	0.005	//	-	-	±	±	0.005	0.003	//	±	9.8	16.2	28.5	0.004
4-Chlor-2-nitrophenol	0.002	//	-	-	-	-	0.002	0.002	//	-	-	-	-	0.002
	0.001	//	±	22.0	33.1	45.0	0.001	0.001	//	-	16.3	18.2	19.0	0.002
2, 4-Dichlor-6-nitrophenol	0.002	//	-	-	-	-	0.002	0.002	//	-	-	-	-	0.002
	0.001	//	-	+	17.7	22.0	0.001	0.001	//	-	+	19.0	41.9	0.002
2, 4, 6-Trichlor-4-nitrophenol	0.002	//	-	-	-	-	0.002	0.002	//	-	-	-	-	0.002
	0.001	//	-	+	16.0	27.6	0.001	0.001	//	-	+	19.5	24.4	0.002
2-Chlor-4,6-dinitrophenol	0.002	//	-	-	-	-	0.002	0.002	//	-	-	-	-	0.002
	0.001	//	-	+	11.9	24.0	0.001	0.001	//	-	-	9.2	27.3	50.2
4-Chlor-2,6-dinitrophenol	0.002	//	-	-	-	-	0.002	0.008	//	-	-	-	-	0.008
	0.001	//	-	+	16.0	27.6	0.001	0.007	//	-	-	+	11.3	0.008

〔註〕 クロール・フェノールに同じ

之等のものは Chlorphenol, Nitrophenol にて Para の位置が有効である事を知つたので、実際に利用する場合を考えて合成し易く、安価に出来ると考えられる殺菌力強大と思われるものを選び殺菌試験を行つたので、其の結果はすべて予想通り強力な殺菌力を示した。

Fig. 3



〔註〕 クロール・フェノールと同じ

結 論

1. Chlorphenol に於ては Pentachlorphenol, 2, 3, 4, 6-Tetrachlorphenol, 2, 4, 6-Trichlorphenol, p-Chlorphenol, 2, 4-Dichlorphenol, 2, 6-Dichlorphenol が殺菌力強く, 2, 6-Dichlorphenol を除いてはすべて Para の位置に塩素が入つたものが良好な結果を示した。

2. Nitrophenol に於ては p-Nitrophenolが最も殺菌力強く, 2, 4-Dinitrophenol の約2倍の値を示した。

3. Chlor-nitrophenol は効力あると思われるもののみを選び出したためすべて殺菌力が強く大多数は Penta-chlorphenol と同等或いはそれ以上の値を示した。之等の中には白色固体のものもあるので優良な防菌剤となり得ると思われる。

4. Chlorphenol, Nitrophenol 共に塩素, =トロ基が多いもの程効力強いとは限らず, 特に Nitrophenol の場合には最も効果のあつたのが p-Nitrophenol であり 2, 4, 6-Trinitrophenol (ピクリン酸) は殺菌力非常に弱く, 2, 3, 4, 6-Tetranitrophenol, Pentanitrophenol になると又相当の殺菌力を示した。

Résumé

We investigated the influence of various chloro-, nitro-, and chloronitro-phenols against wood-destroying fungi (*Schizophyllum commune* Fr. and *Polystictus sanguineus* Fr.) with agar-culture method (weight %). Preservatives with their melting points are shown in Table 1, 2 and 3. The results are shown in Table 4, 5, 6 and Fig. 1, 2 and 3.

1) Of chloro-phenols, pentachloro-, tetrachloro-, 2, 4, 6-trichloro-, p-chloro-, 2, 4-dichloro-, and 2, 6-dichloro-phenols showed powerful antifungal actions. Except 2, 6-dichloro-phenol, they have chlor atom at the para position to phenolic hydroxyl. However, 3, 4-

dichloro-chlor at the para position.

2) With nitrophenol, p-nitro-phenol showed the largest activity, about 2 times as powerful as 2, 4-dinitro-phenol usually used. On contrary to chlorophenol, 2; 4, 6, trinitro-phenol gave no killing point even in 1 %.

3) Chloronitrophenols, deduced powerful from the effective chloro- and nitro-phenols, were found to be considerably active.

4) These chloronitrophenols showed activities, equivalent or superior to pentachloro-phenol in antifungal activity.