

ネギ類に含まれる殺線虫活性を有する含硫香気成分

多田全宏 (東京農工大学農学部教授)

ゆり科 *Allium* 属の植物は生鮮野菜や香辛料として重要な植物である。農作物としては線虫に強く、輪作に用いると線虫の被害を抑えられると言われている。また、その香気成分は強い抗菌活性を示すことが知られている。サツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*) は700種以上の植物に寄生し、これによる農業上の被害は深刻である。植物の病害防御物質に関する我々の一連の研究から^{1,2)}、ゆり科 *Allium* 属植物である、ノビル (*A. grayi* Regel)、ワケギ (*A. fistulosum* L. var. *caespitosum*)、アサツキ (*A. ledebourianum*)、およびラッキョ (*A. bakeri*) のメタノール抽出物はサツマイモネコブセンチュウに対して、殺線虫活性を示すことがわかった。本研究では、ノビルおよびワケギの殺線虫活性物質を単離しそれらの構造を決定すると共に、関連するイオウ化合物を合成し、それらが殺線虫活性および抗菌活性を示すことを明らかにしたので報告する。

ノビル (*Allium grayi* Regel) : ノビル (全草18 kg) のメタノール抽出液は濃縮し濃縮物を水-酢酸エチルにより分配させた。生物活性の測定は報告された方法を改良して行なった¹⁾。殺線虫活性は酢酸エチル層にのみ見られた。濃縮残渣はシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび HPLC を用いて分離精製し、4つの活性物質 A, B, C, D を得た。活性物質 A, B および C は各々 1-octanol (1), methyl 4-hydroxybenzoate (2) および methyl hydroxybenzoate (3) であった。これらの3化合物の活性はあまり強くなかったため、次に活性物質 D について述べる。

Allygrin (4) より活性の強い物質 D は高分

解能マススペクトルから分子式 $C_4H_8O_2S$ (m/z 151.9979, calcd. 151.9966) であることがわかった。他に base peak として、 M^+-SCH_3 (m/z 105.0038, calcd. 105.0011) が見られた。¹H-NMR [δ 2.00 (3H, dd, $J=1.5, 7.0$ Hz), 2.57 (3H, s), 6.43 (1H, dd, $J=1.5, 15.0$ Hz), 6.83 (1H, dp, $J=7.0, 15.0$)] および ¹³C-NMR (δ 17.0, 29.8, 133.4, 142.9) から D は部分構造として、trans $CH_3-CH=CH-$ および CH_3-S- を持つことが推定された。以上のことから、D の構造は (4) であることがわかった。化合物 (4) は新規な構造を持っていたので allygrin と命名した⁴⁾。

Allygrin が比較的低分子の化合物であったところから、*Allium* 属植物の香気成分の活性物質について調べることにした。*Allium* 属植物の香気成分については既にいくつかの報告がある^{5,6)}。

次にワケギ (*A. fistulosum* L. var. *caespitosum*) の香気成分の殺線虫活性物質について述べる。

ワケギ (*Allium fistulosum* L. var. *caespitosum*) : ワケギの全草 (10.9kg) を水蒸気蒸留し、留出物をエーテル抽出した。エーテル抽出物の濃縮残渣に強い殺線虫活性が見られた。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離し、活性画分を更に分取用ガスクロマトグラフィーにて分離した。得られた化合物は¹H-NMR, ¹³C-NMR および GC-MS の結果から各々、methyl propyl trisulfide (5), dimethyl trisulfide (6), dipropyl disulfide (7), allylpropyl disulfide (8) および S-methyl propanethiosulfonate (9) と同定した⁷⁾。

Table 1 Nematicidal Activity of the Sulfur Compounds.

Entry	Compound	Concentration (ug/disc)	Activity (%)
1	CH ₃ (CH ₂) ₂ SSSCH ₃ (5)	50	100
		12.5	70
		1.25	2
2	CH ₃ (CH ₂) ₂ SS(CH ₂) ₂ CH ₃ (7)	50	74
		12.5	24
3	CH ₂ =CHCH ₂ SSCH ₂ CH-CH ₂	50	97
		12.5	74
4	allygrin (4) trans CH ₃ -CH-CHSO ₂ -SCH ₃	100	88
5	CH ₃ (CH ₂) ₂ S-SO(CH ₂) ₂ CH ₃	50	100
		12.5	100
		1.25	21
6	CH ₃ (CH ₂) ₃ S-SO(CH ₂) ₃ CH ₃	50	96
		12.5	74
7	CH ₃ (CH ₂) ₄ S-SO(CH ₂) ₄ CH ₃	50	99
		12.5	71
8	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ S-SOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	50	69
		12.5	30
9	(CH ₃) ₃ CS-SOC(CH ₃) ₃	50	32
		12.5	2
10	CH ₃ (CH ₂) ₂ S-SO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	50	100
		12.5	93
11	CH ₃ (CH ₂) ₃ S-SO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	50	88
		12.5	36
12	CH ₃ (CH ₂) ₄ S-SO ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	50	49
		12.5	38
13	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ S-SO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	50	71
		12.5	36
14	C ₆ H ₅ S-SO ₂ C ₆ H ₅	50	39
		12.5	0
15	Oxamyl	0.5	82
16	Avermectin B1	1.0	100

生物活性：以上の結果から、含硫香気物質に殺線虫活性があることが推定されたので、いくつかの thiosulfonate および thiosulfinate を合成した。合成は対応する disulfides の過酸化水素による酸化によって行なった^{8,9)}。ノビルおよびワケギから得られた含硫香気物質および関連したイオウ化合物 (disulfide, trisulfide, thio-sulfinate, thiosulfonate) の殺線虫活性および抗菌活性を各々 Table 1 および Table 2 に示す。

これらの結果は disulfides, thiosulfinate, thio-

sulfonate のような官能基を持った化合物は殺線虫活性と抗菌活性を示す可能性があることを示している。同じ側鎖を持っている場合には thiosulfinate は disulfide および thiosulfonate よりも強い活性を示すと考えられる。S-propyl propane-thiosulfinate がこれらの化合物の中で最も強い殺線虫活性を示した (Entry 5)。thiosulfinate および thiosulfonate が抗菌活性を示すことは既に報告されているが¹⁰⁾、thiosulfinate および thiosulfonate が殺線虫活性を有することが示されたの

Table 2 Antimicrobial Activity of Thiosulfonates and Thiosulfonates.

Entry	Compound	Concentration (ug/disc)	Activity (mm) ^{a)}	
			B.	E.
1	CH ₃ (CH ₂) ₃ S-SO(CH ₂) ₃ CH ₃	0.60	8	0
		50	^{b)}	13.5
2	CH ₃ (CH ₂) ₄ S-SO(CH ₂) ₄ CH ₃	0.60	20	0
		50	^{b)}	11
3	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ S-SOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	0.60	8	0
		50	^{b)}	8
4	(CH ₃) ₃ CS-SOC(CH ₃) ₃	0.60	0	0
		50	0	0
5	CH ₃ (CH ₂) ₃ S-SO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	0.60	9.5	0
		50	^{b)}	12
6	CH ₃ (CH ₂) ₄ S-SO ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	0.60	16	0
		50	^{b)}	12
7	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ S-SO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	0.60	13.5	0
		50	^{b)}	23

a) Diameter of inhibition zone

B : *Bacillus subtilis*, E : *Escherichia coli*

b) The inhibition zone was as large as the whole surface of a Petri dish.

はこの研究結果が最初である。

文献

- 1) M. Tada and K. Chiba, *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 1367 (1984).
- 2) N. Nagai and M. Tada, *Chem. Lett.*, **1987**, 1337.
- 3) Y. Sano and A. Goto, *Kyushu gaichu kenkyukaihou*, **18**, 1 (1972) Three filter papers were used. The test compound was loaded on the central paper and about 100 nematodes were put on the upper paper. The stacked filter papers were placed in a glass tube and soaked in water for 24h. The nematodes which swam out were counted.
- 4) The same compound is cited in *Chem. Abst.* **77**, 33096d, by mistake, whereas the isomeric compound is written in the original paper (*Neth. Appl.* 7013420, 14, Mar., 1972. *Appl.* 10, Sep., 1970).
- 5) S. Hashimoto, M. Miyazawa and H. Kameoka, *J. Sci. Food Agric.*, **35**, 353 (1984).
- 6) Y. Uemura, Y. Iwasee and H. Kameoka, *Abstract of 36th Jpn. Chem. Soc.*, pp. 1187 (1977).
- 7) G.G. Freeman, R.J. Whenhom, *J. Sci. Fd. Agric.*, **26**, 471 (1975).
- 8) H. Nogami, J. Hasegawa and K. Aoki, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**, 2472 (1971).
- 9) T. Takata, Y.H. Kim, and S. Oae, *Bull. Chem. Soc Jpn.*, **54**, 1443 (1981).
- 10) S.S. Block and J.P. Weidner, *Mech. Reactions Sulfur Compounds*, **2**, 235 (1968).

Odorous Sulfur Compounds with Nematicidal Activity
from Spice Plants of Genus *Allium*

Masahiro Tada (Department of Agricultural Chemistry, Tokyo University of
Agriculture and Technology)

It is well known that vegetables belonging to *Allium* are strongly resisted to disease by nematodes. These plants are used in Japan in the rotation of crops to avoid damage by nematodes. Various species of nematodes cause serious disease to many plants. *Meloidogyne incognita acrit* is a notorious nematode for causing damage to more than seven hundred species of plants in Japan. We found that the methanol extracts of plants in the genus *Allium* [*A. grayi* Regel (Japanese name: nobiru), *A. fistulosum* L. var. *caespitosum* (Japanese name: wakegi), *A. ledebourianum* Schult. f. (Japanese name: asatsuki) and *A. bakeri* Regel (Japanese name rakkyo)] showed nematicidal activity against *Meloidogyne incognita acri*. The nematicidal compounds from *A. grayi* Regel and *A. fistulosum* L. var. *caespitosum*, were isolated and the structures were elucidated. Various structural related sulfur compounds were synthesized and their nematicidal and antimicrobial activities were examined.