

- Chem., Anal. Ed. 17, 704 (1945).
- 27) Seki, T. : Nature 181, 768 (1958).
- 28) Sternburg, J. and C.W. Kearns : J. Econ. Ent. 45, 497 (1952a).
- 29) Sternburg, J. and C.W. Kearns : J. Econ. Ent. 45, 505 (1952b).
- 30) Sternburg, J., C. W. Kearns and W. N. Bruce : J. Econ. Ent. 43, 214 (1950).
- 31) Sternburg, J., C. W. Kearns and H. Moorefield : J. Agr. Food Chem. 2, 1125 (1954).
- 32) Sternburg, J., E. B. Vinson and C.W. Kearns : J. Econ. Ent. 46, 513 (1953).
- 33) Tahori, A.S. and W.M. Hoskins : J. Econ. Ent. 46, 302 (1953).
- 34) Terriere, L. C. and R. D. Schonbrod : J. Econ. Ent. 48, 736 (1955).
- 35) Tsukamoto, M. and M. Ogaki : Botyu-Kagaku 18, 39 (1953).
- 36) Tsukamoto, M. and M. Ogaki : Botyu-Kagaku 19, 25 (1954).
- 37) Vinson, E. B. and C.W. Kearns : J. Econ. Ent. 45, 484 (1952).
- 38) White, W. C. and T. R. Sweeney : Public Hlth. Rept. 60, 66 (1945).
- 39) Winteringham, F. P. W., P. M. Loveday and A. Harrison : Nature 167, 106 (1951).

Darstellung von *n*-Hexin-1-olen und *n*-Hexen-1-olen. Akikazu Hatanaka, Masayuki Hamada und Minoru Ohno (Institut für Chemische Forschung, Universität Kyoto) Eingegangen am 30. Juli 1959. *Botyu-kagaku* 24, 151, 1959, (mit deutscher Zusammenfassung 155).

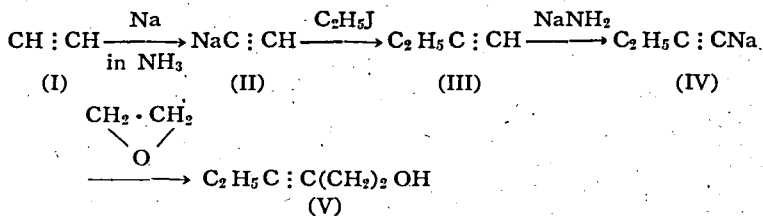
29. *n*-Hexin-1-ol および *n*-Hexen-1-ol 類の合成* 畑中顕和・浜田昌之・大野 稔 (京都大学化学研究所 大野研究室) 34: 7. 30 受理

未知物質をふくむ *n*-Hexin-1-ol の位置異性体 4 種と *n*-Hexen-1-ol の位置および幾何異性体 7 種全部を純粋に合成した。まず *n*-Hexin-1-ol 類すなわち 2-,3-,4- および 5-Hexin-1-ol は、すべて Acetylen を出発物質として液安中での反応を経て好収量で合成した。ついで *n*-Hexen-1-ol 類のうち 2-,3-,4-*trans*- および 5-Hexen-1-ol は、相当する Hexinol 類を液安中で Na 還元により、又 2-,3- および 4-*cis*-Hexen-1-ol は Palladium-Bariumsulfat を触媒として半水添してえた。これら Alkohol 類はすべて 3,5-Dinitrobenzoat を経て精製した。最後にこれら *n*-Hexin-1-ol および *n*-Hexen-1-ol 類の赤外吸収スペクトルについて検討した。

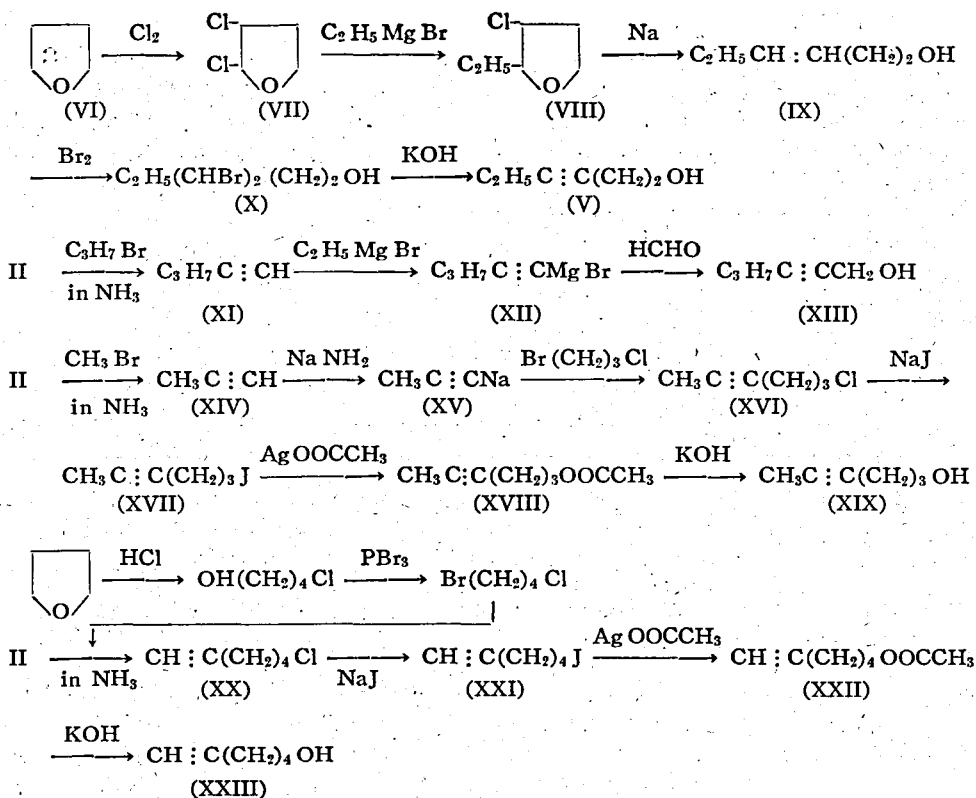
青葉アルコールすなわち 3-*cis*-Hexen-1-ol は生葉特有のにおいの主成分であり、遊離或いはエステル形で広く植物青葉中に含まれている。このものは莖葉アルデヒド²⁾、胡瓜アルコール³⁾ および Jasmon⁴⁾ のような興味ある香氣成分の構成成分であり、古くから植物生理学的、香料化学的見地から、更には二重結合の幾何異性の検討を目的として研究されてきた。最近になって *n*-Hexen-1-ol 類の昆虫誘引性について 2, 3 の研究が発表された^{4, 5, 6)}。このように *n*-Hexen-1-ol 類は興味ある物質であるが、その二重結合の幾何および位置異性にもとづく 7 つの異性体のうち、未知のも

のもあり、又既に合成されているものうちにも幾何異性体として不純なものも多いので、著者らはこの点に留意しながら 7 つの異性体をそれぞれ相当する 4 つの *n*-Hexin-1-ol の部分水添によって全部純粋に合成した。

まず 3-Hexin-1-ol(V) は 1938 年以来 M. Stoll⁷⁾、S. Takei⁸⁾ および L. Crombie⁹⁾ らによって複雑な経路を経て合成されていたが、1950 年 F. Sondheimer¹⁰⁾ が Acetylen を出発物質とするつぎのような方法に改めたが、著者らはこの方法を更に改良してより高い収率でこのものを合成した。



* Diese auf deutsch beschriebene Mitteilung ist zu Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, vol. 24 no. 1 im Drucke gelegt.



すなわち液安中に乾燥精製した Acetylen を吹き込みながら Natrium 片を加え Acetylnatrium としこれに沃化エチルを滴下、攪拌して 1-Butin をえる。このものは単離せずにあらかじめ別に調製した Natriumamid 液安溶液を加えて 1-Butinnatrium とし、更に Äthylenoxyd を加えて -40° で 24 時間攪拌してえた。この操作を繰返し、反応条件および生成物を検討した結果 1-Butinnatrium と Äthylenoxyd の附加反応の際に Äthylenoxyd の滴下量が過剰になると Alkoxyäthanol および第二級アルコールが副生するために収量が悪くなることがわかった。このほか L. Crombie⁹⁾ と S. Takei⁸⁾ の方法を併用して Tetrahydrofuran (VI) から 3-cis, trans-Hexen-1-ol (IX) を経る方法によっても合成した。

つぎに 2-Hexin-1-ol (XIII) の合成は M. S. Newman¹¹⁾ の方法によった。この方法では Paraformaldehyd の使用量がアルコールの純度に非常に影響を及ぼす事がわかった。

4-Hexin-1-ol (XIX) は L. Crombie¹²⁾ がはじめて合成した物質であるが、一方 M. S. Newman¹¹⁾ は 1-Jod-4-hexin と酢酸加里とから 4-Hexin-1-ol-acetat をえようと試みたが不成功に終わっている。著者らは酢酸加里の代りに酢酸銀を用いて容易に 4-

Hexin-1-ol-acetat をえ、このものを加水分解して好収量で 4-Hexin-1-ol を合成した。

5-Hexin-1-ol (XXIII) は 4-Hexin-1-ol の合成法と同様な方法で合成した。

このように著者らは 4 つの *n*-Hexin-1-ol 異性体を全部 Acetylen を出発物質として液安中での反応によって合成した。このうち特に 4-および 5-Hexin-1-ol は今迄の合成法よりも非常に好収量であった。これら 4 つの *n*-Hexinol 類は 3,5-Dinitrobenzoat 或いは Phthalsäurehalbester を経て精製した。

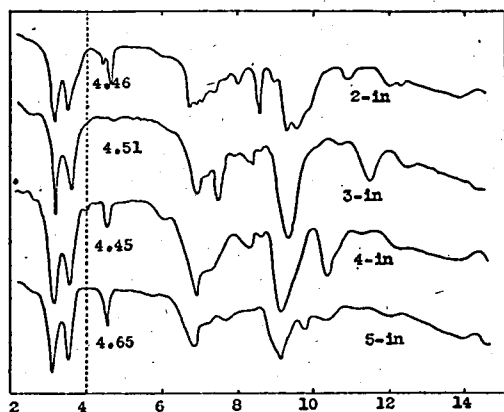
つぎに 7 つの Hexenol 類のうち *trans*-異性体は、精製した *n*-Hexinol を液安に溶かした Natrium で還元してえ、*cis*-異性体は Palladium-Bariumsulfat を触媒として低温で半水添してえた。これら異性体はいづれも 3,5-Dinitrobenzoat を経て単離精製した。これら 7 異性体の元素分析および物理恒数は第 1 表の通りである。

最後にこれらの物質の赤外吸収スペクトルに就いて考察すると、まず *n*-Hexinol 類の三重結合にもとずく特異な吸収は第 1 図に示した通りであるが、このうち 3-Hexin-1-ol のみはほとんどその吸収を示さない。これは 3-Hexin-1-ol が三重結合を中心にはゞ対称の分子構造をとるためであって三重結合が中心よ

Tafel 1.

Substanzen	n _D ²⁰	Sdp. °	3,5-D. N. B. * Schmp. °	Elementalanalyse		
				Ber. C 53.10	H 4.79	N 9.52
2-trans-Hexen-1-ol	1.4367	153	61.5	Gef. C 53.32	H 4.74	N 9.26
2-cis-Hexen-1-ol	1.4340	153~6	51~51.5	53.34	4.94	10.00
3-trans-Hexen-1-ol	1.4361	153	47	53.32	4.62	9.38
3-cis-Hexen-1-ol	1.4419	157	49.5	53.08	4.83	9.38
4-trans-Hexen-1-ol	1.4449	161~3	33~33.5	53.35	4.83	—
4-cis-Hexen-1-ol	1.4431	157~9	25.5	52.82	4.83	—
5-Hexen-1-ol	1.4370	157~8	50~51	53.43	4.75	9.45

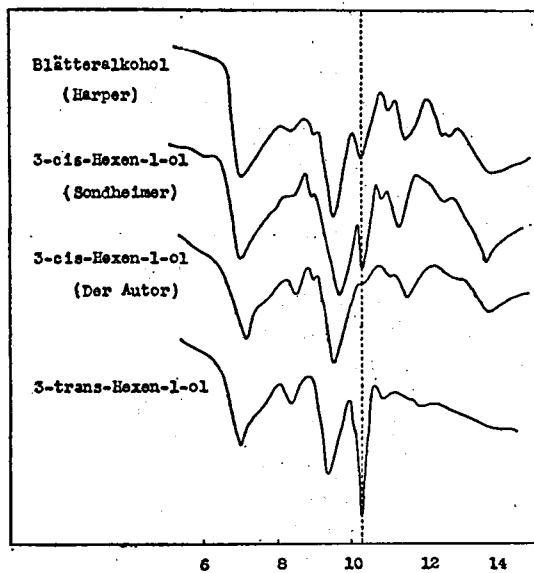
* D. N. B. =3,5-Dinitrobenzoat



Abbild. 1.

り移動した 2-, 4- および 5-Hexin-1-ol では明瞭な吸収を示している。これは、"アルケン化合物の赤外吸収強度"に関する Wotiz¹³⁾ の考察と一致している。なお 5-Hexin-1-ol は末端に三重結合をもっているためにその吸収位置が他の Hexinol 類と異っている。

次に *n*-Hexen-1-ol 類の赤外吸収スペクトルにおいては *trans*-異性体は 10.3 μ に強い吸収を示し、*cis*-異性体は 11.5 μ にかなり強く、また 13.8 μ にやや不明瞭な吸収を示すが、これらはいずれも夫々の幾何異性にもとづく特性吸収である。従って既に述べたような合成経路・物理恒数・分析値等と併せて考慮すると著者がこゝでえた物質はいずれも目的とする異性体であることに間違いない。たゞ *cis*-異性体のうち 3-*cis*-Hexen-1-ol のみは 10.3 μ の位置に非常に弱い *trans*-異性体の特性吸収と思われる吸収を認めたので、これに関して著者らの合成したものと、さきに L. Crombie¹⁴⁾ がえた天然青葉アルコール、および F. Sondheimer¹⁰⁾ が 3-Hexin-1-ol の半水添により合成したものとを比較すると (第 2 図)、著者らの合成したものがこの 10.3 μ における吸収が最も弱い。こ



Abbild. 2.

れに関しては天然青葉アルコールは従来 *cis*-異性体のみと考えられていたが、天然物の中にいくらかの *trans*-異性体も混在しているのか、また合成青葉アルコールも 3-Hexin-1-ol の水添の際 *trans*-異性体がいくらか生成するのか、或いは又後処理の段階で *cis*-異性体が一部転位をおこすのか明からでないので、目下研究中である。

実 験

1) *n*-Hexin-1-ol の 4 位置異性体の合成

3-Hexin-1-ol(V) : あらかじめ充分乾燥したフラスコに液体アンモニア 900cc をとり -40° に冷却し、攪拌しながら精製、乾燥、冷却した Acetylen を吹き込む。Acetylen を吹き込みながら Natrium 小片 25g を溶液の青色が消える毎に一片づゝ加える。最後の一片を加え終わって溶液の青色が消えると直ちにガスの吹

き込みを止め未反応の Natrium 塊の存在しないことを確認してから、乾燥エーテル 150 cc に溶かした沃化エチル 155g を約 1 時間を要して滴下した後 -40° で 5~6 時間攪拌する。これにあらかじめ液安 900 cc, Natrium 25g および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ とから調製した Natriumamid 液安溶液を数回にわけて加え更に 1 時間攪拌してから Äthylenoxyd 95g を一時に加え -40° で 24 時間攪拌する。これに塩化アンモン 60g を徐々に加えて反応を完結させる。室温に一夜放置して大部分のアンモニヤを追った後湯浴上で充分追ってから水を加え、エーテルで抽出し、稀硫酸、飽和重曹水、飽和食塩水で洗滌後、脱水、エーテルを追って蒸溜すると Sdp. $163\sim 7^{\circ}$ で 3-Hexin-1-ol がえられる。収量 47g (沃化エチルに対して 48%), n_D^{20} 1.4542.

3,5-Dinitrobenzoat : Schmp. 71° .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ (292.25) Ber. C 53.46 H 4.14 N 9.56
Gef. C 53.26 H 4.17 N 9.45

3-Hexin-1-ol-3,5-dinitrobenzoat 3g を 2n エタノール性苛性加里に溶かし水蒸気蒸溜に付して 3-Hexin-1-ol* 0.9g をえる。Sdp. 163° , n_D^{20} 1.4537.

3-Hexin-1-ol-phthalsäurehalbester より同様にして 3-Hexin-1-ol をえる。Sdp. $162\sim 4^{\circ}$, n_D^{20} 1.4573.

2-Äthyl-3-chlortetrahydrofuran (VIII) : Tetrahydrofuran (VI) 235g に塩素ガスを吹き込んでえた 2,3-Dichlortetrahydrofuran (VII) 262g に臭化エチル 240g, Magnesium 52.6g とから調製したグリニヤ試薬を反応させて 2-Äthyl-3-chlor-tetrahydrofuran をうる。Sdp. $59\sim 61^{\circ}/22\text{mm}$, 収量 174g (69%).

3-cis,trans-Hexen-1-ol (IX) : エーテル 100cc でおった粒状 Natrium 12.9g の中へエーテル 50cc に稀釈した 2-Äthyl-3-chlortetrahydrofuran 36g を還流させながら徐々に滴下する。滴下後 2 時間湯浴上で還流させる。反応物を塩化アンモン飽和氷水の中に注込みエーテル抽出後、エーテルを追って蒸溜すると Sdp. $147\sim 152^{\circ}$ で 3-cis,trans-Hexen-1-ol をえる。収量 23g (86%).

3,4-Dibrom-hexan-1-ol (X) : 3-cis,trans-Hexen-1-ol 20g をエーテル 200cc に溶かし、氷冷しながら Brom 32g を滴下する。水洗、脱水後エーテルを追い蒸溜すると Sdp. $115\sim 122^{\circ}/5\text{mm}$ で 3,4-Dibrom-hexan-1-ol をえる。収量 41g (78.8%).

3-Hexin-1-ol (V) : 3,4-Dibrom-hexan-1-ol 160g と 2n エタノール性苛性加里とを湯浴上 2~3 時間加熱する。反応物は水に溶かしエーテル抽出し、後処理しエーテルを追って蒸溜すると Sdp. $163\sim 172^{\circ}$ で

3-Hexin-1-ol をえる。

3,5-Dinitrobenzoat : Schmp. 73° .

3-Hexin-1-ol : Sdp. $72^{\circ}/20\text{mm}$, n_D^{20} 1.4535.

2-Hexin-1-ol (XIII) : 液安中で Acetylnatrium と Propylbromid とを反応させてえた 1-Pentin 42g (収率 85%, Sdp. $39.5\sim 41^{\circ}$) に沃化エチル 84g, Magnesium 18.5g とから調製したグリニヤ試薬を反応させて 1-Pentinmagnesiumbromid をえる。滴下漏斗をガス吹き込み管 (内径 8mm) に取り換え、その先端は反応溶液面上に近接させて液中に入らないようにする。これに五酸化燐上で充分乾燥した Paraformaldehyd を $180\sim 200^{\circ}$ で加熱気化させた Formaldehyd を窒素ガスと共に送り込む。その間充分に攪拌、還流させる。後処理をしてから蒸溜すると Sdp. $161\sim 173^{\circ}$ で 2-Hexin-1-ol をえる。収量 40g (67%), n_D^{20} 1.4535.

3,5-Dinitrobenzoat : Schmp. 68.5° .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ (292.25) Ber. C 53.46 H 4.14 N 9.56
Gef. C 53.62 H 4.22 N 9.44

2-Hexin-1-ol : Sdp. 167° , n_D^{20} 1.4551.

4-Hexin-1-ol (XIX) :

1-Chlor-4-hexin (XVI) : Natrium 36g からえた Acetylnatrium の液安 (1500cc) 溶液中に臭化メチル 257g を滴下後 -40° で 5~6 時間攪拌する。これに Natrium 26g, 液安 1000cc および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ とから調製した Natriumamid 液安溶液を数回にわけて加え -40° で 1 時間攪拌する。このようにしてえられた 1-Propinnatrium は液安中より単離せずに 1-Brom-3-chlorpropan 228g を徐々に滴下後 -40° で 10 時間攪拌し、これに塩化アンモン 95g を加え、後処理し蒸溜すると Sdp. $146\sim 158^{\circ}$ で 1-Chlor-4-hexin をえる。収量 70g (40%).

1-Jod-4-hexin (XVII) : 1-Chlor-4-hexin 65g と沃化ナトリウム 95g を Aceton 300cc に溶かし攪拌下湯浴上で 20 時間加熱する。河過した後、後処理し Aceton を追って蒸溜すると $97\sim 103^{\circ}/35\text{mm}$ で 1-Jod-4-hexin をえる。収量 109g (94%).

4-Hexin-1-ol-acetat (XVII) : 1-Jod-4-hexin 34.3g と酢酸銀 42.5g を Benzol 200cc に溶かし 5 時間攪拌還流させる。析出した沃化銀は河去、洗滌後、Benzol を追って蒸溜すると Sdp. $96\sim 98^{\circ}/28\text{mm}$ で 4-Hexin-1-ol-acetat をえる。収量 18.7g (78.7%), n_D^{20} 1.4526.

4-Hexin-1-ol (XIX) : 4-Hexin-1-ol-acetat 17g と 2n エタノール性苛性加里を湯浴上で 2 時間還流させ、後処理し蒸溜すると Sdp. $94\sim 97^{\circ}/30\text{mm}$ で 4-Hexin-1-ol をえる。収量 9.2g (75%).

* 誘導体を経て単離精製した物質はイタリックで示す。

3,5-Dinitrobenzoat : Schmp. 71~71.5°.

C₁₃H₁₂O₆N₂ (292.25) Ber. C 53.46 H 4.14 N 9.56
Gef. C 53.49 H 4.39 N 9.62

4-Hexin-1-ol : Sdp. 94~94.7°/30mm, n_D²⁰ 1.4588.

5-Hexin-1-ol(XXIII) :

4-Chlorbutan-1-ol : Tetrahydrofuran 72g に塩化アルミニウム 0.1g を加え乾板塩酸ガスを吹き込み。吹き込み中は 65° に保ち 105° に上昇すると同時に吹き込みを止める。後処理し、エーテルを追って蒸溜すると Sdp. 93~103°/30mm で 4-Chlorbutan-1-ol をえる。収量 75g (69%)。

1-Brom-4-chlorbutan : 4-Chlorbutan-1-ol 75g に氷冷下三臭化磷 95g を徐々に滴下し 4~5 時間加熱し、後処理し蒸溜すると Sdp. 171~176° で 1-Brom-4-chlorbutan をえる。収量 94.7g (80%)。

1-Chlor-5-hexin(XX) : Natrium 12g から調製した Acetylnatrium の液安 (500cc) 溶液中に 1-Brom-4-chlorbutan 90g を滴下後 -40° で 7 時間攪拌後同様処理で 1-Chlor-5-hexin をえる。Sdp. 144~148°, 収量 33.8g (55.3%)。

1-Jod-5-hexin (XXI) : 1-Chlor-5-hexin 29.5g と沃化ナトリウム 50g を Aceton 150cc に溶かし 20 時間加熱還流すると 1-Jod-5-hexin をえる。Sdp. 94~98°/38mm 収量, 30g (69%), n_D²⁰ 1.5229。

5-Hexin-1-ol-acetat (XXII) : 1-Jod-5-hexin 28.5g と酢酸銀 229g を Benzol 150cc に溶かし 5 時間煮沸して 5-Hexin-1-ol-acetat をえる。Sdp. 94~96°/32mm, 収量 14g (72.9%), n_D²⁰ 1.4453。

5-Hexin-1-ol (XXIII) : 5-Hexin-1-ol-acetat 13g を 2n エタノール性苛性加里溶液で処理して 5-Hexin-1-ol をえる。Sdp. 89~91°/30mm, 収量 6.4g (70.5%)。

3,5-Dinitrobenzoat : Schmp. 57°.

C₁₃H₁₂O₆N₂ (292.25) Ber. C 53.46 H 4.14 N 9.56
Gef. C 53.49 H 4.23 N 9.76

II) n-Hexen-1-ol の 7 幾何および位置異性体の合成

a) trans-異性体

3-trans-Hexen-1-ol : 液安 200cc に Natrium 4.6g を溶かし、それに 3-Hexin-1-ol 4.9g をエーテル 10cc に溶かしたのを滴下し 2 時間攪拌する。塩化アンモン 15g を加え反応を完結させ、水を加え、エーテル抽出、稀硫酸、飽和重曹水、飽和食塩水で洗滌後乾燥、エーテルを追って蒸溜すると Sdp. 150~152° で 3-trans-Hexen-1-ol をえる。収量 3.9g (80%), n_D²⁰ 1.4419。

3,5-Dinitrobenzoat : Schmp. 47°.

3-trans-Hexen-1-ol : Sdp. 153° n_D²⁰ 1.4361.

2-,4-trans- および 5-Hexen-1-ol はそれぞれ相当する Hexinol から同様な還元で合成した。

b) cis-異性体

3-cis-Hexen-1-ol : 3-Hexin-1-ol 2g をエーテル 50cc に溶かし触媒 Palladium-Bariumsulfat 0.5g の存在下 -15° に冷却しながら水添を行う、20 分間に 472cc の水素を吸収した時に反応を止める。

3,5-Dinitrobenzoat : Schmp. 49.5°.

3-cis-Hexen-1-ol : Sdp. 157°, n_D²⁰ 1.4419.

2-, および 4-cis-Hexen-1-ol もそれぞれ相当する Hexinol を同様に半水添して合成した。

Literatur

- 1) W. Treff und H. Werner, Ber., **66**, 1521 (1933), **68**, 640 (1935). L. Ruzicka und M. Pfeiffer, Helv. Chim. Acta, **16**, 1208 (1933). S. H. Harper und R. J. D. Smith, J. Chem. Soc., **1955**, 1512.
- 2) S. Takei und M. Ohno, J. Agr. Chem. Soc. Japan, **15**, 193 (1939).
- 3) S. Takei, M. Ohno und Mitarbeiter, J. Agr. Chem. Soc. Japan, **14**, 717 (1938).
- 4) T. Watanabe, Nature, **182**, 325 (1958).
- 5) A. Butenandt, Naturwissenschaftliche Rundschau, **12**, 463 (1955).
- 6) A. Butenandt, E. Hecker und H. G. Zachau, Chem. Ber., **88**, 1185 (1955).
- 7) M. Stoll und A. Rouvé, Helv. Chim. Acta, **21**, 1542 (1938).
- 8) S. Takei, M. Ohno und K. Sinosaki, Ber., **73**, 950 (1940).
- 9) L. Crombie und S. H. Harper, J. Chem. Soc., **1950**, 1714.
- 10) F. Sondheimer, J. Chem. Soc., **1950**, 887.
- 11) M. S. Newman und J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1292 (1949).
- 12) L. Crombie und S. H. Harper, J. Chem. Soc., **1950**, 1707.
- 13) J. H. Wotiz und F. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3441 (1949).
- 14) L. Crombie und S. H. Harper, J. Chem. Soc., **1950**, 873.

Zusammenfassung

Die theoretisch möglichen sieben geometrischen Isomere von n-Hexen-1-olen und vier Stellungsisomere von n-Hexin-1-olen wurden in geometrisch reinen Formen synthetisiert. Die

einigen davon waren zwar schon bekannt, aber in geometrischen Beziehungen sehen sie noch nicht ganz rein aus.

Vier Isomere von *n*-Hexin-1-olen, die Ausgangsmaterialien für die Darstellung der *trans*- oder *cis*-Hexen-1-olen wurden in jeden Fällen von Acetylen aus über Acetylnatrium in flüssigem Ammoniak synthetisiert. Besonders war diese Darstellungsmethode von 4- und 5-Hexin-1-ol in der Ausbeute bedeutend überlegen als die

bisherige. 2-, 3- und 4-*trans*-Hexen-1-ol und 5-Hexen-1-ol wurden durch die 1 Mol. Hydrierung der entsprechenden *n*-Hexin-1-olen mit Natrium in flüssigem Ammoniak gewonnen, während 2-, 3- und 4-*cis*-Hexen-1-ol durch die 1 Mol. Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat bei -15° geliefert wurden. Diese Alkohole wurden über 3,5-Dinitrobenzoat gereinigt. Die Infrarotspektren von diesen Verbindungen gaben die verschiedenen interessanten Probleme.

The Chemical and Physical Properties of Talcs and Their Behavior on the Decomposition of EPN Dust Formulation. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. VIII. Rōkurō SATO and Hiroshi KUBO (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received July 30, 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 156, 1959.

30. タルクの物理化学的性質が EPN 粉剤の経時変化に及ぼす影響 有機燐殺虫剤の化学的研究 第8報 佐藤六郎・久保博司 (農林省農薬検査所) 34. 7. 30 受理

前報で methyl parathion 粉剤の経時変化とその機構を検討したが、本報では更に、前報と同一の天然タルクを用いて EPN 粉剤を調製し、タルクの物理化学的性質と EPN 成分の分解との相関性を検討した。タルクの水分吸着能、塩基置換容量及び全塩基性は EPN の分解と深い関係を持つことが確認された。EPN の分解機構は methyl parathion の場合と同様、タルクの物理的吸着活性点の量とその塩基性に基因するものと推測される。

This report is an extension of our research for the degradation mechanism of organophosphorus insecticides in dust formulation. The relationship between the chemical and physical properties of talcs and the rate of decomposition of EPN in talcum dust have been investigated. The amounts of moisture sorbed, base exchange capacity and total basicity of talc had highly significant relation to the decomposition of the active ingredient. The degradation of EPN would proceed essentially by the same way as that of methyl parathion. The possible two dominant factors would be the amounts of electronegative active site and its chemical basicity.

In the previous paper¹⁾ the relationship between chemical and physical properties of talcs and the rate of decomposition of the active ingredient of methyl parathion dust formulation had been investigated. The most reasonable mechanism for the storage decomposition of methyl parathion dust would involve a nucleophilic attack on the phosphorus atom by the base distributed over the negatively charged parts of silica-magnesium complex. The present study was undertaken, furthermore, to determine whether similar evidence could be obtained in the case of EPN talcum dust.

Materials

We selected nineteen sorts of talcs out of the same sample that were used for the previous paper. The chemical and physical properties of these talcs were given in Table 1. The 1.5% EPN dusts were prepared by mixing these talcs with pure EPN in a porcelain bowl. The dust products were stored in a thermostat at 50°C . They were analyzed for active ingredient by measuring the amounts of liberated *p*-nitrophenol colorimetrically at $400\text{m}\mu$ using Beckman DU type spectrophotometer. The rate of decomposition of the active ingredient was also