

plant pigments in the residue were oxidized with H₂O₂ and parathion was hydrolysed to *p*-nitrophenol. Oily substaces were removed with paraffin by filtration. *p*-Nitrophenol was extracted with ether and identified by paper chromatography. The upper layer of the mix-

ture of 40 parts of n-hexane, 10 parts of ethanol and 1 part of water was used as a mobile solvent. The Rf value of *p*-nitrophenol was about 0.3.

3. More than 0.1p.p.m. of parathion in rice, orange, red beans and spinach were detected by this method.

Determination of *O,O*-Dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate by Labile Chlorine Method. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. III. Rokuro SATO and Toshiharu UEFJIMA (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry) Received Jan. 27. 1959. *Botyu-Kagaku*, 24., 36, 1959 (with English résumé, 39).

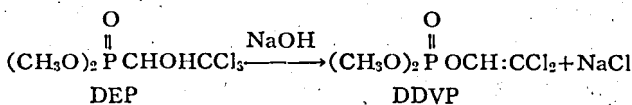
8. 脱塩酸法による *O,O*-Dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate の定量について 有機燐殺虫剤の化学的研究(第3報) 佐藤六郎・上島俊治(農林省農薬検査所) 34. 1. 27 受理

O,O-Dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate (DEP) の新しい定量法として、弱アルカリによる脱塩酸法について検討を行った結果、原末、水和剤、乳剤について約 ±1% の精度で DEP の含有量を測定できた。又他の有機塩素系殺虫剤を DEP にまぜた場合の DEP 定量値への影響を5種の殺虫剤について検討を行ったが、α-BHC がその添加量の約 9% を DEP として検出されただけで、他は殆んど問題とならなかった。α-BHC でも少量の添加では殆んど影響がない。又 DEP から1分子の塩酸のとれた *O,O*-dimethyl 2,2-dichlorovinylphosphate (DDVP) がこの方法で殆んど影響しないので、製品の貯蔵中の変化等を調べることも可能である。

DEP は商品名 Dipterex で知られている殺虫剤で、乳剤、水和剤の型態で市販され、低毒性の二化メチルエチル防除薬剤として最近注目されている。

DEP の定量方法としてすでに Giang 等¹⁾、河村等²⁾、小池³⁾ はポーラログラフ法を發表している。又微量定量法としては Giang 等⁴⁾ の比色定量法がある。製品分析法としてこれらの方法を採用する場合、ポーラログラフ法は DEP の原末、水和剤は定量することができるが乳剤は定量することができず、又一般の有機塩素剤共通の全塩素定量法では他の塩素剤および DEP の分解物 (DDVP) と分離定量できない欠点がある。

著者等は DEP とその1分子の塩酸のとれた DDVP のアルカリに対する反応速度の差を利用して、DEP を定量する方法を検討し、原末、水和剤乳剤を簡単にしかも充分の精度で定量することができたので報告する。



DEP 脱塩酸定量法

1) 試薬

0.1N 水酸化ナトリウム溶液 50% メタノールで調製し、factor を 1.0 とする。

メタノール 化学用メタノールを蒸留する。

フェノールフタレン指示薬

(1+3) 硝酸

0.1N 硝酸銀溶液

0.1N チオシアン酸アンモニウム溶液

10% 硫酸第二鉄アンモニウム溶液

2) 器具

恒温水槽 30±0.5°

3) 実施方法

DEP として 0.3~0.4g を 200cc 共栓三角フラスコに正確にはかりとり、メタノール 40cc、フェノールフタレン指示薬 3 滴を加えて完全にとかし、三角フラスコを 30±0.5° の恒温水槽に入れ、10 分間静置して内容液を 30° とする。次に 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を 1cc 加え、ときどきふりまぜながら 2 分間静置し、赤色が消えたならば更に 1cc 加えて 2 分間静置する。アルカリ液を添加したあと 2 分間静置しても赤色が消えなくなるまで反覆する。内容液が明瞭な赤色となったならば (1+3) 硝酸 5cc を加えて反応を止め、恒温水槽よりとりだし、0.1N 硝酸銀溶液を正確に 20cc 加え、更にニトロベンゼン約 5cc および硫酸第二鉄アンモニウム溶液約 3cc を加え、充分ふりまぜてから 0.1N チオシアン酸アンモニウム溶液で逆滴定し、溶液が淡褐色を呈したときを終点とし、これに

要した 0.1N チオシアン酸アンモニウム溶液の量を Acc とする。別に同様の方法で空試験を行い、これに要した 0.1N チオシアン酸アンモニウム溶液の量を Bcc とする。次の式により DEP の百分率を算出する。

$$\text{DEP}(\%) = \frac{(B-A) \times 0.02575 \times 1.03}{\text{Sample (g)}} \times 100$$

分析方法の検討

1) DEP 計算式中の補正係数 1.0311 について
 前述の方法で DEP の純品 (mp 79~80°) を分析し、係数 1.03 を乗じないでその回収率 (分解率) を測定した結果は第 1 表の通りであった。

Table 1. Determination of DEP by labile Cl method

Wt. of sample (g)	Found (g)	Recovery (%) *
0.2032	0.1980	97.43
0.2032	0.1965	96.68
0.2032	0.1985	97.69
0.3048	0.2927	96.02
0.3048	0.2952	96.86
0.3048	0.2970	97.42
0.4064	0.3894	97.67
Average		96.98
s		0.61

* non correct

この結果に示すように DEP はこの方法では 100% 分解せず、分解率は 96.98% であった。従って DEP を定量するためには $100/96.98=1.03$ の補正係数を乗ずることが必要である。

2) 工業用原末の分析結果

工業用 DEP 原末 (mp 69~72°) を定量した結果は第 2 表の通りであった。

Table 2. Determination of technical DEP

Wt. of sample (g)	Found (g)	Found (%)
0.3078	0.3066	99.63
0.3097	0.3080	99.45
0.3190	0.3152	98.81
0.2880	0.2855	99.14
0.3183	0.3158	99.23
0.3386	0.3362	99.29
Average		99.26
s		0.23

3) 水和剤の回収率

2) の原末を用いて実験室で調製した DEP 水和剤

(増量剤カオリン) を供試して DEP を定量した結果は第 3 表の通りであった。

Table 3. Determination of DEP wettable powder (49.63%)

Wt. of sample (g)	Found (g)	Found (%)	Recovery (%)
0.7270	0.3556	48.92	98.7
0.4541	0.2290	50.43	101.6
0.7375	0.3655	49.55	99.8
0.7377	0.3640	49.34	99.4
0.5177	0.2573	49.69	100.1
Average			99.9
s			0.96

4) 乳剤の回収率

2) の原末を用いて実験室で調製した DEP 乳剤 (乳化石および溶剤は市販製品用のもの) を供試し、DEP の回収率を測定した結果は第 4 表の通りであった。

乳剤、水和剤ともに 100±1% の精度で測定できた。

Table 4. Determination of DEP emulsifiable concentrate (49.63%)

Wt. of sample (g)	Found (g)	Found (%)	Recovery (%)
0.6073	0.3005	49.48	99.7
0.5708	0.2850	49.93	100.6
0.6366	0.3140	49.32	99.4
0.6040	0.2008	49.80	100.3
0.6023	0.3030	50.31	101.4
Average			100.3
s			0.79

5) 有機塩素殺虫剤の影響

pp'-DDT, γ-BHC, α-BHC, aldrin, DDVP に
 ついて前記 DEP 定量法で遊離された塩素を測定し、DEP に相当する量を算出した結果は第 5 表に示すように、α-BHC 以外は殆んど影響がないことがわかった。α-BHC は添加量の 9% が DEP として測定される。

Table 5. Amounts of apparent DEP found in other chlorinated organic insecticides

Insecticide	Wt. of sample (g)	Found Cl (g)	Apparent DEP Found (g)
p'p'-DDT	0.10	0.00035	0.0026
γ-BHC	0.10	0.00017	0.0013
α-BHC	0.10	0.00119	0.0089
Aldrin	0.10	0.00000	0.0000
DDVP	0.20	0.00007	0.0005

次に 4) に用いた DEP 乳剤 (49.63%) に上記 5 種の殺虫剤を 0.1~0.2g 加えて DEP を測定し、その影響を調べた結果は第 6 表の通りで、 α -BHC 以外は DEP の定量値に殆んど影響がなかった。 α -BHC の DEP 定量値に対する影響は α -BHC の DEP に対する比率でさまだが、供試量程度では 0.9% 多く回収されるにすぎず、その影響するところは少ない。

6) 水酸化ナトリウム溶液による DEP の脱塩酸

0.1~0.0025N の水酸化ナトリウム溶液を用いて、温度 30°, 反応時間を 20 分として、DEP からの遊離塩素を測定し、1 分子の塩酸がとれるものとして遊離塩素から DEP を算出した値を第 7 表に示す。同様に pH 7.2~10.8 の間までの緩衝液で遊離塩素の測定を行った。尚 DEP 0.1g を脱塩酸するに要する

0.1N 水酸化ナトリウムの理論量は約 3.5cc である。

0.01N 以上の水酸化ナトリウム溶液では、遊離塩素から DEP の回収率を求めるといづれも 100% 以上となり、分解は DDVP より更に先に進んでいるものと推定される。脱塩酸法で DEP を測定する場合には 0.005N 以下のアルカリで行わなければならない。又 pH 8 の緩衝液で約 30% の DEP が分解することがわかった。

7) 水酸化ナトリウム溶液による DDVP の分解

6) と同様に DDVP の水酸化ナトリウム溶液による分解を調べた結果は第 8 表の通りであった。

DDVP の分解は 0.005N 以下のアルカリでは 1% 以下で殆んどその分解は進まないが、DEP として換算されるとその約倍量となり、0.005N では 1.4% と

Table 6. Effects of chlorinated organic insecticides on determination of DEP

Added		DEP-E. C. * Wt. (g)	DEP Recovered (%)	Average (%)	Recovery (%)
Insecticide	Wt. (g)				
p'-p-DDT	0.10	0.6869	49.22	49.40	99.5
	0.10	0.6561	49.57		
γ -BHC	0.10	0.5434	49.77	49.61	100.0
	0.10	1.0909	49.46		
α -BHC	0.10	0.4992	50.35	50.10	100.9
	0.10	0.5801	49.85		
Aldrin	0.10	0.8420	49.01	49.30	99.3
	0.10	0.5048	49.60		
DDVP	0.20	0.5959	49.56	49.65	100.0
	0.20	0.6924	49.75		

* DEP-E. C., DEP 49.63%

Table 7. Decomposition of DEP with NaOH soln at 30°C

Wt. of sample (g)	Conc. of NaOH	Added (cc)	Reaction time (min)	Found free Cl (g)	Recovery (%) (Calcd. by labile Cl method)
0.1952	0.1N (50%MeOH)	50	20	0.03421	131
0.2225	0.05N (//)	50	//	0.03375	114
0.2193	0.025N(//)	100	//	0.02993	107
0.1869	0.0125N(//)	100	//	0.02593	104
0.0954	0.010N(//)	100	//	0.01409	101
0.0997	0.005N(//)	100	//	0.01311	99
0.0927	0.0025N(//)	200	//	0.01221	98
0.2018	*pH 10.82	20	//	0.01725	64
0.2018	// 9.80	20	//	0.01563	58
0.2018	// 9.15	20	//	0.01078	40
0.2018	// 8.00	20	//	0.00835	31
0.1012	// 7.60	100	//	0.00103	7.6
0.1000	// 7.20	100	//	0.00017	1.3

* Buffer soln : pH 7.2-8.0 (Clark-Lubs), 9.15-10.82 (Sørensen)

Table 8. Decomposition of DDVP with NaOH soln at 30°C

Wt. of sample (g)	Conc. of NaOH	Added (cc)	Reaction time (min)	Found free Cl (g)	DDVP decomposed (%)	Apparent DEP (%)
0.20	0.05N(MeOH)	100	20	0.00855	14	32
0.20	0.025N(//)	//	//	0.00401	6.4	15
0.20	0.01N(//)	//	//	0.00094	1.5	3.5
0.20	0.005N(//)	//	//	0.00037	0.60	1.4
0.20	0.0025N(//)	//	//	0.00021	0.34	0.8

なる。DEP の脱塩酸法による定量には 0.0025N で行うのが誤差を少なくする方法と考える。

8) DEP 定量に用いる溶媒と反応温度

本定量法では DEP の回収率は高くしかも DDVP の分解率の最も低い条件を見つけねばならない。このため更にメタノール濃度、反応温度の好適条件について検討した。DEP 0.1g にそれぞれ調製した 0.0025N 水酸化ナトリウム溶液を 200cc 加えて各条件で DEP の分解率を測定した結果を第 9 表に示す。

DEP ではメタノールが分解速度最も速く、水が加わるに従って分解速度は遅くなる。又反応温度は下がるに従って遅くなる。

Table 9. Relation between solvent and temp. for determination of DEP with 0.0025N NaOH soln

Solvent	Temp. (°C)	Decomposed (%) *	
		5 min.	10 min.
H ₂ O	20	49	64'
	25	60	75
	30	67	79
	35	79	84
50%MeOH	20	61	76
	25	71	88
	30	89	93
	35	88	94
MeOH	20	82	90
	25	90	95
	30	95	97
	35	95	96

* non correct

Table 10. Relation between solvent and temp. for decomposition of DDVP with 0.0025N NaOH soln

Solvent	Temp. (°C)	Apparent DEP decomposed (%)	
		5 min.	10 min.
50%MeOH	25	0.0	0.0
	30	0.2	0.4
	35	0.6	0.9
MeOH	25	0.1	0.5
	30	0.0	0.4
	35	0.4	0.5

るに従って遅くなる。

一方 DDVP は 0.2g の試料をとり、同様の方法でその分解速度を比較したところその分解はこのアルカリ濃度ではいずれの溶媒、温度でも大差なく、第10表記載の条件では 1% 以下の分解率にとどまり、DEP の定量誤差範囲に入るから、溶媒はメタノールを用い、温度は夏期に保ち易い点も考慮して 30° が良いと考える。

又定量法中試料をメタノール 40cc にとかし、0.1N のアルカリを 1cc 宛添加するのは、その液が丁度 0.0025N になるようにするため、当初より 0.0025N のアルカリ液でこの定量法を実施するには試料を 0.3g (DEP) とした場合約 500 cc のアルカリ液を要し、液量が多くなるためあとの操作が困難となる。アルカリ添加で常に 0.0025N に保ち、反応が終わればアルカリの消費がなくなり、フェノールフタレンが明瞭な赤色を示すのでこの点を反応終点とした。

本実験に使用した工業用 DEP 原体は日本特殊農薬株式会社より提供されたものでここに謝意を表する。

文 献

- 1) P. A. Giang and R. L. Caswell : J. Agr. Food Chem. 5, 753 (1957),
- 2) 河村文一、鈴木繁喬 : 分析化学討論会口頭発表。1958年6月1日、於姫路市。
- 3) 小池健次郎、未発表。
- 4) P. A. Giang and S. A. Hall : J. Agr. Food Chem. 2, 1281 (1954).

Résumé

O,O-Dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl-phosphonate(DEP), currently known as Dipterex, in technical grade and formulations was determined with an accuracy of ±1% by labile Cl method.

To ascertain the possible degree of interference with other chlorinated insecticides, a number of them were analyzed for DEP by labile Cl

method. α -BHC was the only insecticide that showed interference for determination of DEP.

Labile Cl method :

Weigh sample to provide 0.3-0.4g DEP and transfer to 200cc glass stopper erlenmyer. Add 40cc MeOH and 3 drops of phenolphthalein, dissolve DEP in the sample. Then transfer in the water bath $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and allow to stand at least 10 mins. Add 1cc of 0.1N NaOH 50% MeOH soln into the flask and allow to stand for 2 mins., shaking the flask occasionally. When the colour of the sample soln was disappeared, add again 1cc of NaOH soln and allow to stand for 2 mins. Repeat above procedures until the

sample soln keeps clear red color for 2 mins. Then add 5cc of (1+3) HNO_3 soln for stopping reaction, and take out the flask from water bath.

Add exactly 20 cc 0.1N AgNO_3 soln, 5cc nitrobenzene and 3cc 10% ferric alum soln and then swirl the flask to coagulate precipitate. Backtitrate the excess AgNO_3 with 0.1N NH_4SCN soln.

Calculate the percentage of DEP in original sample by the next equation.

$$\text{DEP}(\%) = \frac{\text{cc of 0.1N AgNO}_3 \times 0.02575 \times 1.03}{\text{sample (g)}} \times 100$$

On the Insecticidal Effect of α -Cyanocamphor and its Halogenated Compounds. Studies on the Insecticidal Effect of Camphor Derivatives. VII. Kaoru OHTA (Laboratory of Food, Kyoto Women's University, Kyoto). Received Jan. 28. 1959. *Botyu-Kagaku* 24, 40, 1959 (with English résumé, 43).

9. α -Cyanocamphor およびそのハロゲン化物の殺虫効力について 樟脳誘導体の殺虫効力に関する研究 第7報 太田 馨 (京都女子大学食品学教室) 34. 1. 28 受理

樟脳ナトリウムにギ酸アミルを作用せしめて hydroxymethylen camphor を得、これと hydroxylamine との反応により α -cyanocamphor を合成した。さらにこれをハロゲン化して α' -chloro- α -cyanocamphor および α' -bromo- α -cyanocamphor を得、それぞれのアツキゾウ虫成虫に対する浸漬法による殺虫効力を試験したが、何れも γ -BHC に較べて極めて効力は弱かった。中でも α -cyanocamphor は最も弱く、 α' -bromo- α -cyanocamphor が最も強く α' -chloro- α -cyanocamphor はこれに次ぐ効力であった。

有機化合物にシアン基 $-\text{CN}$ を導入してその殺虫作用を高めようとする試みは古くからしばしば行われており、その結果多くの殺虫作用を有する化合物が発見されている。Alkyl nitrile としては butyronitrile¹⁾, valeronitrile, acrylonitrile²⁾ などが、また aromatic nitrile 中では benzonitrile³⁾, *p*-chlorobenzyl cyanide⁴⁾, phthalonitrile などが特に強い毒性を示している。

しかしこれらの大部分のものは中毒剤または燻蒸剤としての効力が強く接触の毒性は一般に低い。

著者は各種樟脳誘導体の殺虫効力を検討するに際して、樟脳にシアン基の導入した α -cyanocamphor およびそのハロゲン化物すなわち α' -chloro- α -cyanocamphor, α' -bromo- α -cyanocamphor 等も殺虫効力を有するのではないかと予想したが、未だこれら化合物の殺虫作用に関しては明らかでない。よってこれらの化合物を合成し、アツキゾウ虫成虫に対して常法の浸漬法による接触的毒性試験を行った。その結果

α -Cyanocamphor は極めて弱い毒性を示したのに反し、これに塩素原子を入れると可なり効力が高くなり、また臭素原子を入れると極めて効力が高くなった。しかしいづれも γ -BHC の効力に較べると極めて弱いものである。

実 験

I. α -Cyanocamphor の合成

1) Hydroxymethylen camphor : Hydroxymethylen camphor の合成法には種々の方法があり、主な方法をあげると次の通りである。a) 樟脳ナトリウムにギ酸アミルを作用せしめる方法⁵⁾。b) α -Mono または di-halogen camphor にナトリウムメチラートを反応せしめる方法⁶⁾。c) α -Bromocamphor とギ酸エチルとを Mg の存在において縮合する方法⁷⁾。

以上の諸方法を比較し⁸⁾ a) 法が最も良好であると思われるので、著者は同法に準じて合成した。

塩化カルシウム管、点滴ロートおよび攪拌器付きの