

Summary

In the previous paper, we reported that some organic compounds, e.g. fatty acid, benzene sulfonic acid and triphenylphosphate etc., inhibited the decomposition of methyl parathion in the dust formulation. These substances may be used as the stabilizers for methyl parathion dust formulation.

In this work, the amount of the stabilizer, the application of two kinds of stabilizers in combination and the mixing order of methyl parathion and the stabilizer with the carrier were studied.

The decomposition of methyl parathion decreased in proportion to the increase of the amount of fatty acid used, and the maximum inhibition occurred when 0.04 mol per kilogram of the carrier was used. The use of too much amount of the acid decreased the stabilizing

effect, as the acid catalyzed the isomerization of methyl parathion to less stable S-methyl isomer. In the case of the ester used as stabilizer, the maximum did not occur and when good enough amount of the ester was used, the decomposition of methyl parathion was inhibited almost perfectly. The use of two kinds of stabilizers in combination or the change of the mixing order of methyl parathion and the stabilizer with the carrier did not rise the stabilizing effect.

These results of experiments concerning stabilizers may affirm the conclusion of the other reports of ours, that is, the main mechanism of the decomposition of methyl parathion in dust formulation may be the hydrolysis with the bases (soluble and solid) on the surface of the carrier.

In practical use, it may be most suitable that fatty acids (1~2%) or esters are used as stabilizers.

Effect of Additives on Decomposition of Methyl Parathion. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XIII Ichirō MURA, Shinkō GOTŌ, and Rokurō SARŌ (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received Oct. 29, 1959 *Botyu Kagaku* 24, 216, 1959 (with English résumé, 220).

41. **Methyl parathion の分解に及ぼす添加物の影響** (有機燐殺虫剤の化学的研究 第13報) 牟田一郎, 後藤真康, 佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 34. 10. 29 受理

Methyl parathion 乳剤および珪石粉剤について水分, 金属, 金属塩などの添加による影響を検討した結果, 乳剤では水分が methyl parathion の分解を促進するが金属塩 (濃度 5mMol), 酸無水物による影響はほとんど認められなかった。珪石粉剤では添加物の酸化力, 還元力, 塩基性が methyl parathion の分解に関与する。金属銅, 金属水銀の場合は methyl parathion の硫黄をうばい, 同時に酸素を与えて methyl parathion を酸化的に分解するものと考えられる。

前報^{1,2,3}において添加物の影響について研究を行い, 脂肪酸, エステル, アルコールなどの分解防止作用とその機構, 水銀化合物の分解促進作用とその機構について報告したが, methyl parathion の分解要因として水分, 金属, 金属塩などの影響を検討した結果, これら添加物の methyl parathion に対する分解力は化合物の酸化力, 還元力, 塩基性に基因することを見出したのでこれを報告する⁴。

実験法

乳剤の場合は乳化剤 (polyoxyethylene *p*-phenyl phenol ether) を用いて methyl parathion 45%

の乳剤をつくり, これに添加物を加えて溶解させた。粉剤の場合は, あらかじめ 10% methyl parathion 珪石粉剤をつくり, これに一定量の添加物と珪石粉を加え, 乳鉢で混合して methyl parathion 1.5%, 添加物 1% の粉剤とした。試料はいずれも三角フラスコに入れて密栓し, 50° の恒温器中に保存して一定期間後に PNP 法により methyl parathion の含量を定量して分解率を算出した。

実験結果および考察

I. 粉剤における添加試験

水分は第1表に示す如く添加量が 0~5% の間では

ほとんど影響が認められない。

金属粉による分解は第2表の如く methyl parathion の分解を促進するものは銅、水銀、鉛のみでそれ以外の金属では影響が認められない。銅、水銀添加区は著しい分解率を示すが、これらに硫黄粉を同時に添加すると分解が抑制される。鉛では硫黄粉を混合しても分解率が低下しない。

水銀を添加した粉剤は保存中に黒色を帯びてくる。この粉剤をあらかじめメタノール、熱硝酸(1+1)、水で順次充分洗浄処理したのち、残渣を王水で洗うと王水中に水銀が検出される。この結果から添加した水銀は methyl parathion の硫黄と結合して HgS を生じたものと認められる。

硫黄との結合力を示す一つの指数である硫化物の生

Table 1. Effect of moisture on the decomposition of methyl parathion in quartzite dust after storage at 50°C.

H ₂ O added %	Decomposition (%)		
	1week	3weeks	5weeks
0	0.8	2.1	2.6
0.5	0.9	2.2	2.8
1.0	0.9	1.9	2.4
3.0	1.2	3.3	3.6
5.0	0.7	4.0	5.4

Table 2. Effect of metal and sulfur on the decomposition of methyl parathion in quartzite dust after storage at 50°C.

Additive	Decomposition (%)		Heat of formation of sulfide Kcal/M ⁵	
	1week	2weeks		
Cu	60.5	80.1	CuS	+11.6
Cu+S	9.8	14.0		
Hg	21.7	40.2	HgS	+10.9
Hg+S	2.7	4.7		
Pb	42.8	50.5	PbS	+22.4
Pb+S	40.0	49.8		
Fe	2.1	3.0	FeS	+23.1
Fe(H)	1.1	2.4		
Al	1.1	2.1	Al ₂ S ₃	+124.4
Zn	1.0	2.3	ZnS	+41.5
Sn	1.3	3.1	SnS	+18.5
Ni	2.5	3.7	NiS xH ₂ O	+17.4
Co	1.7	2.7	CoS xH ₂ O	+19.7
S	1.8	2.8		
none	1.3	1.6		

成熟⁵⁾を比較すると銅、水銀は他の金属に比べて値が小さく硫黄との結合力が強いことを示している。

つぎに銅、水銀、鉛を添加した場合における酸素の作用をみるため、三角フラスコ中の酸素の濃度をかえて密栓し、50°に保存して methyl parathion の分解率を測定した。

第3表に示す如く銅、水銀を添加した場合は酸素が稀薄になると分解率は低下し、酸素を入れた場合は分解率が大きくなる。特に水銀では酸素の量の増大と共に分解率も大きくなっている。鉛の場合は酸素の影響があらわれない。酸素の存在がなければ銅、水銀は methyl parathion の分解を促進しないこと、粉剤中に HgS などの硫化物の存在が認められること、硫黄粉と混合したものは分解が抑制されることから考えて銅、水銀の存在による methyl parathion の分解機構は銅または水銀がその強力な硫黄との結合によって methyl parathion の硫黄を奪って CuS, HgS となり、同時に酸素を与えて methyl parathion を酸化して最終段階まで分解するものと思われる。

金属酸化物の影響：第4表に示す如く分解率の大きいものは銅、水銀、鉛の酸化物でありこれはいずれも酸化力に基因するものと考えられる。

金属硫化物の影響：第5表に示す如く何れも若干の分解率を示しているが金属の種類による差異は認められない。

Table 3. Effect of oxygen on the decomposition of methyl parathion with metal in quartzite dust after storage at 50°C.

Metal	Composition of gas mixture		Decomposition (%)	
	N ₂ (vol. %)	O ₂ (vol. %)	1week	2weeks
Hg	0	100	21.3	65.0
	25	75	13.5	55.9
	50	50	15.0	44.7
	75	25	16.0	35.3
	80	20 (air)	11.7	36.9
Cu	100	0	2.7	2.1
	0	100	82.2	84.8
	25	75	80.9	84.6
	50	50	87.2	83.0
	75	25	76.9	82.0
Pb	80	20 (air)	77.5	82.0
	100	0	11.3	26.1
	100	0	58.3	66.7
none	80	20 (air)	44.1	54.1
	80	20 (air)	1.3	1.6

Table 4. Effect of metallic oxides on the decomposition of methyl parathion in quartzite dust after storage at 50°C.

Oxide	Decomposition (%)	
	1week	2weeks
Cu ₂ O	59.5	66.7
CuO	76.3	81.0
HgO	55.3	62.7
PbO	14.1	20.9
PbO ₂	66.3	72.6
Fe ₂ O ₃	1.2	2.2
Fe ₃ O ₄	2.5	3.9
Al ₂ O ₃	1.5	2.7
ZnO	2.1	3.9
SnO ₂	6.9	9.9
MgO	1.7	4.2

Table 5. Effect of metallic sulfides on the decomposition of methyl parathion in quartzite dust after storage at 50°C.

Sulfides	Decomposition (%) of methyl parathion	
	1week	2weeks
CuS	6.6	10.2
HgS	9.3	11.5
PbS	6.9	11.6
FeS	9.9	12.1
ZnS	8.8	9.9
SnS	4.1	5.0

金属塩の影響：第6表に示す如く methyl parathion を著しく分解するものは CuCl₂, HgCl₂, Hg(NO₃)₂, SnCl₄, FeCl₃ などの如く酸化力を有する化合物, CuCl, SnCl₂, FeCl₂ などの如く還元力を有する化合物, Cu(CH₃COO)₂ · CuO · 6H₂O, CuCO₃ · Cu(OH)₂ · xH₂O などの如く塩基性を示す化合物であり, これらの性質をあまりもたないカルシウム, マグネシウム, ナトリウム, 亜鉛, アルミニウム, 鉛の塩類はいずれも分解をほとんど促進していない。

II. 乳剤における添加試験

乳剤の場合は水分は第7表, 第1図に示す如く著しく影響し, methyl parathion の分解率は水分含量に比例する。

酸無水物の影響：第8表に示す如く P₂O₅ が若干分解率を低下させるがその他はほとんど影響はない。

金属塩の影響：塩類の 1mol 溶液をつくり methyl parathion 乳剤 24.4g に対して各溶液 0.1 ml を加

Table 6. Effect of metallic salts on the decomposition of methyl parathion in quartzite dust after storage at 50°C.

Additive	Decomposition (%)	
	1week	2weeks
CuCl	82.6	82.6
CuCl ₂	57.4	76.2
CuSO ₄	6.4	12.4
Cu(NO ₃) ₂	14.2	35.4
CuCl ₂ · 3Cu(OH) ₂	6.1	13.5
CuCO ₃ · Cu(OH) ₂ · xH ₂ O	29.6	34.6
Cu(CH ₃ COO) ₂ · CuO · 6H ₂ O	89.1	90.6

HgCl	2.8	4.7
HgCl ₂	60.1	93.6
Hg ₂ SO ₄	49.9	72.9
HgSO ₄	59.6	84.8
Hg ₂ (NO ₃) ₂	77.4	77.5
Hg(NO ₃) ₂	84.0	84.7

PbCl ₂	3.6	5.6
PbSO ₄	4.0	4.4
Pb(NO ₃) ₂	4.0	5.5
Pb(CH ₃ COO) ₂	8.8	18.8

FeCl ₂	60.1	80.9
FeCl ₃	91.8	95.2
FeSO ₄	2.4	4.7
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0	2.2
Fe(NO ₃) ₃	3.2	10.0

AlCl ₃	2.9	6.5
Al ₂ (SO ₄) ₃	1.5	3.5
Al(NO ₃) ₃	2.8	7.7

ZnCl ₂	3.1	5.6
ZnSO ₄	2.8	4.9
Zn(NO ₃) ₂	2.1	3.9
Zn(CH ₃ COO) ₂	0.2	3.3

SnCl ₂	40.2	43.0
SnCl ₄	62.0	63.8
SnSO ₄	42.0	55.3

NaCl	0.9	1.7
Na ₂ SO ₄	1.5	2.8
NaNO ₃	0.9	1.7

MgCl ₂	1.4	2.1
MgSO ₄	0.8	3.3
Mg(NO ₃) ₂	2.6	4.9

CaCl ₂	2.3	2.3
CaSO ₄	1.8	2.8
Ca(NO ₃) ₂	0.1	0.8

Table 7. Effect of moisture on the decomposition of methyl parathion in emulsifiable concentrate after storage at 50°C.

H ₂ O added %	Decomposition (%)		
	1week	3weeks	5weeks
0	7.5	11.9	16.8
0.5	7.8	13.0	21.7
1	8.8	15.5	23.1
2.5	10.8	21.6	33.1
5	14.3	32.0	47.7

emulsifiable concentrate
 {polyoxyethylene *p*-phenyl phenol ether 55%
 {methyl parathion 45%

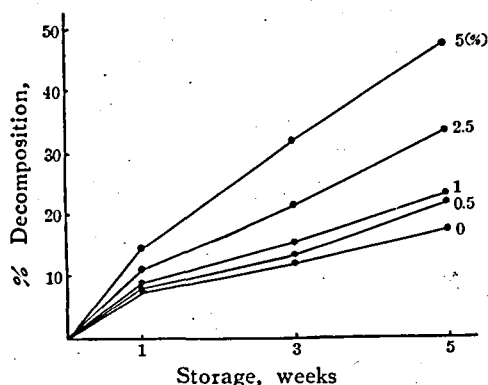


Fig. 1 Effect of moisture on the decomposition of methyl parathion in emulsifiable concentrate.

えて試料とした。

結果は第9表に示す如く 5m Mol 程度の濃度ではほとんど影響は認められなかった。鉄、亜鉛、アルミニウムの塩類の添加した場合は乳剤の凝固現象がみとめられた。

最後にこの実験に協力された東京農業大学山本研究室の平野智氏に謝意を表す。

要 約

1. 水分は珪石粉剤では影響が認められないが、乳剤の場合には水分添加量に比例した分解がおこる。
2. 金属粉では methyl parathion の分解を促進するものは銅、水銀、鉛である。銅、水銀は酸素の存在がなければ分解を促進せず、また粉剤中に硫化物の生成が認められることから、銅、水銀は methyl parathion の硫黄をうばうと同時に酸素を与えて methyl parathion を酸化的に分解するものと考えられる。
3. 金属酸化物、金属塩では化合物の酸化力、還元力、塩基性が分解の要因となる。

Table 8. Effect of acid anhydrides on the decomposition of methyl parathion in emulsifiable concentrate after storage at 50°C.

compounds added		Decomposition (%)		
		1week	3weeks	5weeks
acetic anhydride	1.2 (%)	6.1	11.2	17.2
//	2.4	6.4	12.3	17.6
//	4.8	5.5	11.6	16.6
phthalic anhydride	1.7	6.0	11.2	15.8
//	3.4	5.5	10.9	15.2
//	6.8	4.6	9.5	13.0
anhydrous oxalic acid	0.55	5.6	10.8	16.2
//	1.1	6.5	13.4	19.8
//	2.2	5.1	11.0	16.0
P ₂ O ₅	0.55	4.2	9.4	13.2
//	1.1	2.5	7.4	10.9
//	2.2	1.7	7.0	10.1
none	—	8.0	14.6	18.9

Table 9. Effect of metallic salts on the decomposition of methyl parathion in emulsifiable concentrate after storage at 50°C.

salts	conc. m. mol	Decomposition (%) of methyl parathion		
		1week	3weeks	5weeks
HgCl ₂	1.25	8.0	15.2	19.6
AlCl ₃	5	9.0	16.1	20.0
ZnCl ₂	//	—	17.3	21.0
MnCl ₂	//	9.7	16.5	21.2
FeCl ₃	//	9.7	16.8	22.3
NiCl ₂	//	10.6	18.3	22.5
MgCl ₂	//	10.3	18.5	23.2
NaCl	//	—	18.4	23.2
SnCl ₂	//	10.9	18.1	23.2
CuCl ₂	//	9.2	18.3	24.0
BaCl ₂	//	11.3	20.1	25.3
none	—	8.4	16.2	22.5
FeSO ₄	5	6.0	12.1	18.7
Fe(NO ₃) ₃	//	6.2	10.0	17.0
Al(NO ₃) ₃	//	6.4	11.5	18.0
Al ₂ (SO ₄) ₃	1.25	5.8	10.7	20.5
ZnSO ₄	5	6.0	12.2	19.8
Zn(NO ₃) ₂	5	5.9	10.3	19.7
none	—	6.5	13.3	19.0

文 献

- 1) 後藤, 牟田, 佐藤, 防虫科学 24, 99 (1959).
- 2) 3) 牟田, 後藤, 佐藤, 防虫科学 24, 108, 163 (1959).
- 4) 佐藤, 牟田, 後藤, 日本農芸化学会関東支部 第 182回. 183回講演会 (昭和33年3月, 6月) において講演.
- 5) 化学便覧 (日本化学会編) p 724~737, 昭和33年 4月発行.

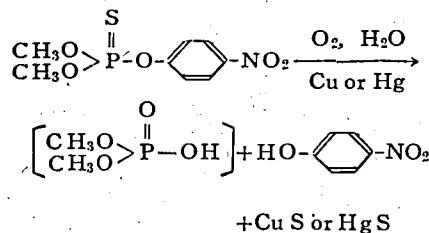
Summary

The effect of moisture, metal powders, metallic oxides, metallic sulfides and metallic salts on the decomposition of methyl parathion in quartzite dust and emulsifiable concentrate has been investigated.

1. Moisture had no effect on the decomposition of methyl parathion in quartzite dust. But in the case of emulsifiable concentrate the active ingredient was decomposed remarkably and its rate was proportional to the amounts of

moisture added.

2. Powder of copper, mercury and lead caused remarkable decomposition of methyl parathion in quartzite dust. In the presence of oxygen, copper or mercury accelated the decomposition of methyl parathion, and mercuric sulfide was formed in quartzite dust. From these results, it seems that methyl parathion are decomposed with copper or mercury as follows :



3. Oxydative ability, reducing power and basicity of metallic salts and oxides are factors which decompose methyl parathion in quartzite dust.

抄 録

雌蚕の性誘引物質の純粋調製および構造決定

A. Butenandt, R. Beckmann, D. Staemm und E. Hecker.

Über den Sexual-Lockstoff des Seidenspinners *Bombyx mori*. Reindarstellung und Konstitution. Z. Naturforschg. 14 b, 283 (1959).

雌蚕の蛾の臭腺の中で生産される性誘引物質を純粋に単離する目的で50万の臭腺を処理し 28.2g の不ケン化部をえ, これを無水コハク酸でエステルとし, つぎにケン化し 3.2g のアルコール溜分をえた。このもの L. E. (誘引剤の単位でガラス棒の先につけて雌蚕の蛾を少くとも50%発情させるに要する石油エーテル 1cc 中の重量) は $10^{-4}r$ あった。このアルコール溜分を 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-chlorid でエステルとし含水アセトンおよび石油エーテルで分別結晶し, 第1部分 650mg (ケン化後の L. E. は $10^{-6}r$), 第2部分 500mg (ケン化後の L. E. は $10^{-3}r$) および第3部分 200mg (ケン化後の L. E. は $10^{-5}r$) の3部分を得た。第2部分は分配および吸着クロマトグラフィーで精製し, アセトン-水および石油エーテルから再結して, 小葉状でバラ形の 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester (Schmp. 95~96°) を 6mg えた。これをケン化してえた遊離アルコールは L. E. $10^{-10}r$ を示した。第1部分のうち 400mg と第3部分とから, 同じ処理をへてエステル (Schmp. 94~96°) 6mg をえた。エステル誘導体の組成は $C_{25}H_{37}N_3O_4$ (491.6) であった。UV-スペクトル

は 230m μ および 331m μ に極大を示したが, 230m μ は Sorbinsäure-4'-nitro-azobenzol-carbonsäure の特異吸収と比較してその共役二重結合に対応し, 331m μ は Azobenzol 基による。つぎに IR-スペクトルの 9.5~9.75 μ は第1級アルコールに, 10.18 と 10.56 μ は共役 cis, trans-Dien に対応する。遊離アルコールを 2Mol. 接触水添すると Cetylalkohol Schmp. 47~48° をえるからその構造は直鎖の Hexadekadienol である。二つの二重結合の位置は微量酸化分解によって明らかにした。すなわちアセトンに溶かした KMnO₄ で酸化分解し Azoester 残基を含む脂肪酸骨格と二塩基性酸とをえ, これを Diazomethan でエステル化しペーパークロマトグラフィーにかけると ω -Hydroxy-caprinsäuremethylester の 4'-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4)-ester (I) と同じ Rf 値を示した。ついで水蒸気蒸溜によって, 脂肪酸を溜出させ, Diazomethan でエステルとし, Hydroxamsäure に導き, ペーパークロマトグラフィーから酪酸として確認した。一方水蒸気蒸溜残渣をペーパークロマトグラフィーにかけて蓚酸を確認した。従って誘引物質の構造は Hexadekadien-(10,12)-ol-(1) (II) である。

