

Pyrolysis of Thiram (Part I) Studies on Thiram and its Related Compounds. III. Michio MURATA (Department of Microbiology, National Institute of Hygienic Sciences) Received Feb. 2, 1961. *Botyu-Kagaku* 26, 40, 1961 (with English résumé, 43).

7. Thiram の熱分解 (その1) Thiram とその関連化合物に関する研究 第3報 村田道雄 (国立衛生試験所 衛生微生物部) 36. 2. 2 受理

水分絶無の純粋 Thiram を 100° に 12 時間放置, 分解生成ガスにつき定性試験を試み, 検出できたものは二硫化炭素のみであつた。残存する物質の赤外線吸収スペクトルは純粋 Thiram のそれと差異を示した。同様の試料につきその融点で 10 分間加熱をおこない, 生成物として未変化の Thiram のほか bis (dimethylthiocarbamoyl) monosulfide, 硫黄, 二硫化炭素および tetramethylthiourea を単離, 確認した。Bis (dimethylthiocarbamoyl) monosulfide は分解中間物として存在するもので, 最終的には二硫化炭素, tetramethylthiourea に分解するものと思われる。本実験条件において tetramethylthiourea は安定で, これ以上分解せず, なおこのものは昇華性のものであつた。

著者は前報^{*)}において, 高温に Thiram を放置すると分解によりその融点が低下したこと, 水溶液とした場合に分解はさらに促進され, この溶液中に糸状菌分生胞子をけん濁し 25° に 15 日間放置したものにおいて Thiram はすべて分解した事実を報告した。

酸, アルカリの添加あるいは加熱などの虐待条件における Thiram の分解については, すでに Bode¹⁾, Gregg²⁾, 箕浦³⁾, Cummings⁴⁾, 河岡⁵⁾ などのいくつかの報告があるが, これらの発表はゴムの加硫という立場における実用的研究が主で, すでに有益なる実績をおさめている反面, その理論的研究において欠ける点や, 試料の純度, 分解条件においてなお, さらに検討を加えるべき問題が残されている。

著者は Thiram 水溶液に分生胞子をけん濁した時の分解生成物として, 赤外線吸収スペクトルの解説より, $\begin{matrix} \text{S} \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{N} - \text{C} - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} \text{S} \\ | \\ > \text{N} - \text{C} - \end{matrix}$ の化学構造をもつものが存在することを確認した。そこで, この分解機構を明らかにする目的で, これを追求し, 一貫した系統的実験に着手して興味ある知見を得た。本報においては分解の基礎的模型実験としてとりあげた熱分解の研究結果の一部を報告する。

本文にはいるにさきだち, 実験上の御教示, 御協力を得た北海道大学農学部農産製造学研究室のかたがたに謝意をあらわす次第である。

実 験

1) 100° における乾熱分解

融点測定に用いた純粋 Thiram⁶⁾ をデシケータに保存して水分絶無の状態としたもの 2g を 100ml 三角フラスコに入れて密栓し, 100° ± 2° の乾燥器中に 12 時

間放置した。この条件で試料は帯黄色となり, 生成したガスにつき定性試験を試みたが cuprous-xanthate 法⁷⁾ により二硫化炭素が確認されたのみで, 二酸化硫黄, 硫化水素, amine については検出されなかつた。KBr pellet による赤外線吸収スペクトルは第 1 図のようで, 純粋 Thiram のそれと差異を示した。

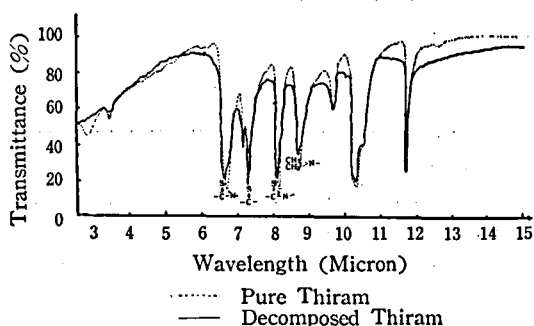


Fig. 1. Infra-red spectrum of the decomposed Thiram by heating at 100° for 12 hrs. (KBr Pellet)

2) 融点における乾熱分解 (10分間)

材料および方法: 溶剤は総て再留して所定の沸点に合致する部分を採取し, 水はイオン交換樹脂により精製した純水を用いて抽出, 分離, 精製などに供した。乾熱分解用 Thiram 試料として実験 1, 同様のもの 20g を使用した。

試料分解用器として 200mL 容 2 口丸底フラスコを用い, 中央の口より温度計を挿入し, 加熱により留出する部分を可及的速やかに反応系外に取り出すため逆

* 村田道雄: 防虫科学, 26, 35 (1961)

流冷却器を付けず反応フラスコの他の口は直ちに安全びんを介して4個のガス吸収用気体洗浄びんに連続した。逆流を防止し、生成するガスの誘導を円滑にするため気体洗浄びんの末端をアスピレーターに連結し、毎秒1~2泡位ずつガスが洗浄液中を上昇するように吸引をおこなった。装置の概要は第2図に示すようなものである。

試料に均一なる温度をできるだけ正確な時間を与えるために、油浴を予め 165° に加熱した後に試料の入ったフラスコを挿入し温度を調節した。内容物が溶融後は固化しない範囲で加熱を最小限にとどめたので、10分後の分解休止時における反応物の温度は130° を示した。

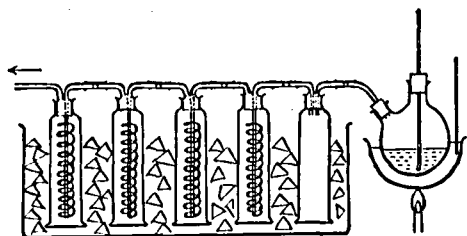


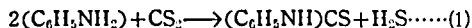
Fig. 2. Apparatus for decomposition and collector of the decomposed substances of Thiram.

視察：加熱により試料は反応器壁接触部より黄変し、ついで分解をとめないながら溶融しかつ色の油状物となつて白煙を発生し、反応フラスコ上層部および安全瓶に微細な白色結晶の析出が認められた。加熱中止による温度低下で反応物は固化し帯黄かつ色となつた。なお、安全びん中に設置したリトマス紙および酢酸鉛紙の変色は認められなかつた。

反応生成物の分離、確認

二硫化炭素：安全びんを精製水で洗浄し気体洗浄びんの水と合して分液漏斗に移し一夜放置後下部の油状物と水層を分離、油状部を精留して bp 40° の屈折性、比重大、二硫化炭素臭を持つ液体 2.0g を得た。

これを確認するため aniline を加え密栓後一夜放置、内部のガスを酢酸鉛紙で検し硫化水素の発生を認めた。溶液中に析出した板状結晶を ethanol で再結晶し mp 154°、純粋の diphenylthiourea と混融試験をおこない 融点の変動をきたさなかつたのでこの結晶は diphenylthiourea と確認し、よつて油状留出物は二硫化炭素と同定した。上記の確認反応は(1)式にもとづいた。



次に気体洗浄びんの ethanol を合して定量し、その一部をとり aniline を加えて低温で濃縮、(1)の反応により生ずる diphenylthiourea をこしわけ、これ

より二硫化炭素の量を算出し 0.5g の数値を得た。先の二硫化炭素と合して、分解生成物として得た二硫化炭素は 2.5g となる。

Tetramethylthiourea：気体洗浄びんの油状部を分離した水層と ethanol 部を合し、不溶物の析出し始めるまで、すなわち約1/15容になるまで濃縮し、放冷して白色板状結晶を得た。水より再結晶して mp. 78° の結晶 0.8g を得た。

	C%	H%	N%
分析値	45.07	8.69	21.97
計算値(C ₄ H ₁₂ N ₂ S として)	45.41	9.16	21.18

赤外線吸収スペクトルは第3図のように $\begin{matrix} S \\ || \\ -C-N< \end{matrix}$, $\begin{matrix} S \\ || \\ -C- \end{matrix}$, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -N- \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ の吸収ピークを示している。

Billeter⁷⁾ の方法により合成した tetramethylthiourea と混融試験をおこない融点の変動なく、以上の試験より、この結晶は tetramethylthiourea と同定した。

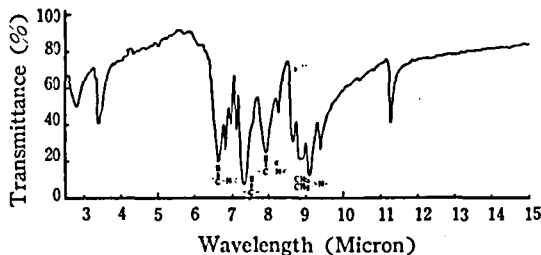


Fig. 3. Infra-red spectrum of tetramethylthiourea (KBr Pellet)

硫黄：反応フラスコ中に残留した固形物をソックスレー抽出器の下部を保温して熱 methanol により抽出をおこない、抽出残渣として黄緑色の物質を得た。これをさらに二硫化炭素で抽出するに抽出残渣皆無ですべて溶剤中に移行した。抽出物より黄色結晶を得、二硫化炭素で再結晶をおこない斜形光沢のある黄色結晶 1.1g を得た。mp. 119°、精製した純粋硫黄と混融して融点の変化をきたさず、着火により青い炎を発生し、しげき臭のある白煙を出して燃焼する。以上の性質よりこの結晶は、硫黄と同定した。

Thiram：つぎに methanol 抽出部につき methanol を回収して得た残渣につき熱水により抽出をくりかえし、残渣として灰色の物質を得、これを chloroform/methanol 混合溶剤で再結晶し白色の結晶 8.0g を得た。mp. 159° 純粋 Thiram と混融試験をおこない融点の変動なく、よつてこの結晶は未変化の Thiram

と同一した。

Bis (dimethylthiocarbamoyl) monosulfide : つぎに熱水抽出部を約 1/2 に濃縮し、放冷により黄色微細針状結晶の沈降物を得、これをこしわけ、chloroform/methanol 混合溶剤により再結晶をおこない、mp.109° の鮮黄色微細針状結晶 0.8g を得た。

	C%	H%	N%
分析値	33.93	5.67	13.30
計算値 (C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₃ として)	34.58	5.82	13.44

赤外線吸収スペクトルは第4図のように bis (dimethylthiocarbamoyl) monosulfide の key band である。10.1mμ, 10.4mμ, 11.6mμ^{93,94} に吸収ピークを示している。

純粋 bis (dimethylthiocarbamoyl) monosulfide と混融試験をおこない融点の変動なく、以上の性質より、この結晶は bis (dimethylthiocarbamoyl) monosulfide と同一した。

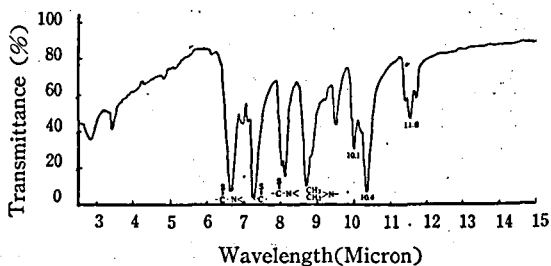
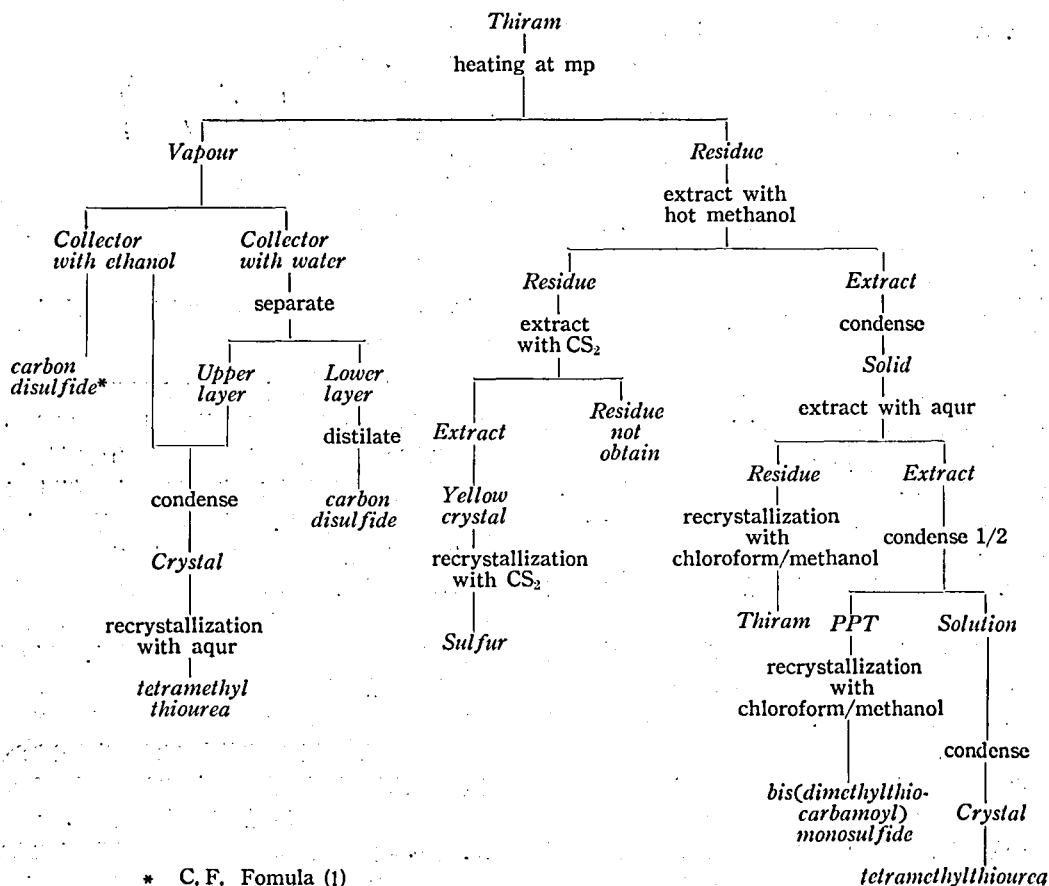


Fig. 4. Infrared spectrum of bis (dimethylthiocarbamoyl) monosulfide (KBr pellet)

Tetramethylthiourea (反応フラスコ中より) : bis (dimethylthiocarbamoyl) monosulfide をこした溶液を濃縮して、放冷により得た結晶を水より再結晶し、mp. 78° の白色板状結晶 3.1g を得た。純粋 tetramethylthiourea と混融試験をおこない融点の変動なく、よつてこの結晶は tetramethylthiourea と同一した。気体洗浄びんより得たものと合して 3.9g。

Table 1. Separation scheme.



* C. F. Formula (1)

以上おこなった分解物の単離手順の概要を第1表に示した。

結果ならびに考察

予備試験として水分絶無の純粋 Thiram を三角フラスコに入れて密栓し、100° に12時間放置したところ、二硫化炭素の生成を検出できたのみで、硫化水素、二酸化硫黄、amineの生成は認められなかった。分解物の赤外線吸収スペクトルは純粋 Thiram と差異を示したが、その分解生成物については少量のため、これを単離、確認するに至らなかった。

つぎに水分絶無の純粋 Thiram につき、その融点において(160°→130°)10分間加熱分解をおこない、第1表に示す手順により分解物を単離、確認した結果、bis(dimethylthiocarbamoyl) monosulfide、硫黄、二硫化炭素、tetramethylthiourea を得、この際、硫化水素、二酸化硫黄、amineなどの生成物はみられなかった。なお、気体洗浄びんによる捕集物として tetramethylthiourea を単離できた事実より、このものは昇華性をもつ物質と考えられる。

単離物の収量を基礎として Thiram の分解率を計算すると、つぎようになる。

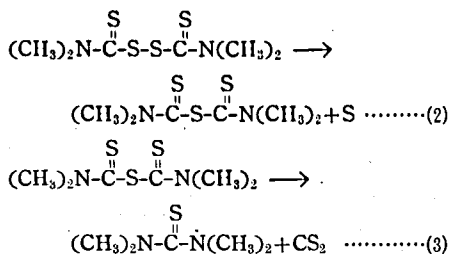
Thiram の回収率を100%と仮定した場合は分解率60%、当初の試料に対する不足量をすべて分解物からの Thiram の回収もれと仮定した場合は分解率39%。

Table 2. Thermal decomposition products of Thiram.

Material	Yield(g)	Identification method
Thiram	8.0	M. E.
Bis(dimethylthiocarbamoyl) monosulfide	0.8	M. E., E. A., I. R.
Sulfur	1.1	M. E., burned
Carbon disulfide	2.5	bp, M. E. *
Tetramethylthiourea	3.9	M. E., E. A., I. R.

* C. f. formula (1)

分解生成物より考察し本実験条件における分解は、次の化学反応にもとづくものと推定される。



本実験条件においては、生成した硫黄、二硫化炭素

tetramethylthiourea は安定性をもち、bis(dimethylthiocarbamoyl) monosulfide は(2)、(3)式の反応におけるように分解の中間物として存在するものと考えられる。

なお、Thiram の分解に関し従来発表されているものとして Bode¹⁾は Thiram に強酸を反応させると dimethylamine と二硫化炭素に分解すると報告し、Cummings⁴⁾は長時間の高温加熱により、硫黄、硫化水素 dimethylamine を生成するとし、また河岡⁵⁾はゴムの加硫条件において50分間の加熱をおこない、二硫化炭素、硫黄、tetramethylthiourea の生成を確認しているが、bis(dimethylthiocarbamoyl) monosulfide の生成にふれていないなど、本実験と結論を異にするものがある。しかし、これらの実験が本実験条件にくらべ、より分解を進行させる立場においておこなわれたことを考慮し、分解中間物としての bis(dimethylthiocarbamoyl) monosulfide を確認していないのは当然のことと考えられる。また、Cummings⁴⁾が分解生成物として報告している dimethylamine、硫化水素、あるいは、河岡⁵⁾の単離した dimethyldithiocarbamic acid-dimethylamine について、本実験ではその生成がみられなかった。次報にこれら分解物の生成する条件を検討した結果について報告する。

文 献

- 1) Bode, H. Z. anal. Chem., 142, 414 (1954)
- 2) Gregg, E. C. and W. P. Jyler, J. Am. Chem. Soc., 72, 4561 (1950)
- 3) 箕浦有二, 石橋嘉享, 和田 武, 日本ゴム協会誌 29, 1047 (1956)
- 4) Cummings, A. D. and H. E. Simmons, Ind. Eng. Chem., 20, 1173 (1928)
- 5) 河岡 豊, 日本ゴム協会誌, 16, 322 (1943)
- 6) 村田道雄, 防虫科学, 26, 31 (1961)
- 7) Billeter, U., Ber., 43, 2, 1857 (1910)
- 8) 倉谷健治, 日化誌, 72, 1053 (1951)
- 9) Firestone, D. and P. J. Vollemer, J. Assoc. Off. Agr. Chemistry., 39, 866 (1956)

Résumé

1. The gas evolved from absolutely dried Thiram by heating at 100° for 12 hours was analyzed to find that carbon disulfide was the only product there and that the residual matter showed a different infrared spectrum from that of pure Thiram.
2. Heating pure Thiram at 130-160° for 10min. caused 39-60% decomposition. From the treated

preparation the following substances were isolated and identified: undecomposed Thiram, bis(dimethylthiocarbamoyl)monosulfide, sulfur, carbon disulfide and tetramethylthiourea.

3. Bis (dimethylthiocarbamoyl)monosulfide

appears to be an intermediate of the decomposition of Thiram and it is further cleaved into carbon disulfide and tetramethylthiourea.

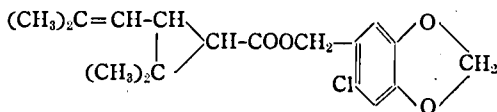
4. Under the conditions here employed, tetramethylthiourea was stable and sulimes.

The Relative Toxicity and Knockdown Velocity to Mosquito Larvae, and Stability of Barthrin in Comparison with that of Pyrethrins, Allethrin and *p,p'*-DDT. Hiromichi MATSUBARA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Gifu University) Received Dec. 23, 1960. *Botyu-Kagaku*, 26, 44, 1961 (with English résumé, 50)

8. Barthrin と Pyrethrins, Allethrin 及び *p,p'*-DDT との蚊の幼虫に対する毒力ならびに効力発現速度及び安定性の比較* 松原弘道 (岐阜大学 農学部 農芸化学教室) 35. 12. 23. 受理.

Barthrin の毒力, 効力発現の速度及び安定性をアカイエカの幼虫を用いる生物試験によつて研究し, pyrethrins, allethrin 及び *p,p'*-DDT との比較を行つた. アカイエカの幼虫に対する barthrin の致死効力は極めて強力で, allethrin 及び *p,p'*-DDT より遙かに勝り pyrethrins の1.46倍に相当し 確実な殺虫作用をあらわす. また熱に対し極めて安定で50° 30日処理では全く分解を認めず, 紫外線照射によつても他のピレスロイドに比しその分解率は小であるが, 遅効性で pyrethrins の約1/84 の効力発現速度を有するに過ぎない事を認めた. なお薬剤の効力発現速度に対する簡易な測定法とその表示法を提案した.

Barthel and Alexander¹⁾ により合成された新ピレスロイド, barthrin は *dl-cis-trans*-chrysanthemic acid と 6-chloropiperonyl alcohol とのエステルで次の様な構造式を有する.



本化合物は従来の pyrethrins 或は allethrin のアルコール成分である pyrethrolone, cinerolone 或は allethrolone のような不飽和側鎖を有する methylcyclopentenolone の代りに, 構造が更に簡単で安定性も大であると考えられる piperonyl alcohol が chrysanthemic acid と結合していること, またピレスロイドに対して共力効果を有するために必要な化学構造といわれている methylenedioxyphenyl 基を化合物自体に含むこと, さらにまた殺虫性を有するハロゲン元素として塩素を piperonyl 基のベンゼン核上に有する事から, その各種昆虫に対する有効度, 安定性及び各種共力剤の共力効果は興味ある問題である. 有効度についてはイエバエについて Gersdorff 等²⁾, 数種昆虫について McLaughlin Gormley King Co. の technical bulletin に記載のある外報告がなく, 熱及び紫外線に対する安定度についても詳細な報告はなく, また共力剤の作用についても僅か Gersdorff 等³⁾ の予備的試

験の報告があるのみであるので, 著者はまづ barthrin の我が国の諸昆虫に対する有効度及びその安定性を明らかにする目的で, アカイエカの幼虫を用いる生物試験によつて barthrin の有効度ならびに効力発現の遅速を pyrethrins, allethrin 及び *p,p'*-DDT のそれらと比較し, さらに熱及び紫外線に対する安定性についても同様な生物試験によつて pyrethrins 及び allethrin の場合と比較し 2, 3 の知見を得た.

また薬剤効力の発現の遅速の簡易測定法ならびに表示法を創案したのであわせて報告する. なお本研究をおわつて後 Chadwick 等³⁾ もイエバエ等数種昆虫に対する barthrin の毒力を pyrethrins と比較し, またイエバエを用いて barthrin に対する piperonyl butoxide の共力効果を試験しているのを知つた.

実 験

I. 実験材料, 装置及び方法

1. 供試薬剤: Barthrin (6-chloropiperonyl ester of *dl-cis-trans*-chrysanthemic acid) は米国の McLaughlin Gormley King Co. から提供された bp. 184~206°C/0.7mmHg, n_D^{20} 1.5378, 淡琥珀色の粘潤な液体で *d*-, *l*-, *cis*-, 及び *trans*-isomer の含量は明らかにされていないものである. Allethrin は93%品位

* 本研究の概要は日本農芸化学会中部支部第26回例会 (1960, Oct. 1) で報告した.