

after-effect of this compound somewhat differed from that in the other cases with chlorinated insecticides against dipterous insects.

The phytotoxicity of tributyltin chloride was studied. The seeds of the rice plant were soaked for 24 hours in each concentration of emulsion. The rate of germination and the growth of the germinates were measured after 3 and 10 days at

29° respectively (Table 8). The effect on germination of the seeds was very feeble but the growth of the germinates was seriously inhibited. The half-inhibitory concentrations for the growth of aerial part and root were 5.01×10^{-3} and 2.02×10^{-3} in each. The higher phytotoxicity of this compound may be a barrier for its practical use as insecticide.

Reaction of Parathion with Phenylmercuric Acetate. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XVI. Ichirō MURA, Shinko Gorō and Rokuro SATO. (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received April 29, 1961. *Botyu-Kagaku* 26, 56, 1961 (with English Résumé, 61)

10. Parathion と酢酸フェニル水銀との反応について 有機燐殺虫剤の化学的研究 (第16報) 牟田一郎*, 後藤真康, 佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 36. 4. 29 受理

Chloroform-acetic acid 溶液中で HCl を消費する有機水銀化合物は parathion 粉剤の分解を促進するが、この場合分解率は parathion に対する添加モル比に比例する。

Parathion と PMA の反応生成物として *p*-nitrophenyl acetate, *O,O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate を得た。これらの化合物は標品との混融、赤外線吸収スペクトルなどによつて確認した。反応生成物は水の存在下で更に分解されて benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol, diethylphosphoric acid になる。粉剤の場合にはペーパークロマトグラフ法により *p*-nitrophenyl acetate, *O,O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate を検出した。従つて珪石粉剤においても前述と同様の反応がおこなわれるのであろう。

農薬散布の労力を軽減するため、2種の薬剤を混合することがしばしば行われるが、この場合、両者が反応して分解したり他の化合物をつくつたりすることがあるので、この点の検討が必要である。前報¹⁾では、methyl parathion は chloroform-acetic acid 混液中で HCl を消費する有機水銀化合物と混合すると、当モルの化学反応を行つて分解することを報じ、また methyl parathion と phenylmercuric acetate (PMA) の反応について反応生成物を確認して反応経路を明かにした。同じような反応が他の有機燐殺虫剤においても行われることが想像されるが、本報では parathion についてこれを研究した結果を報告する。

1. 珪石粉をキャリアーとした混合粉剤の経時変化
Methyl parathion は methanol 溶液中において有機水銀化合物によつて分解される。このため、混合粉剤中の methyl parathion を定量する際 methanol 抽出を行う間に methyl parathion が分解されて低い分析値がえられた。そこで parathion についても同じであるかどうかをまず検討した。すなわち、parathion と有機水銀化合物を methanol にとかし室温に放置すると、Table 1 に示すように methoxyethylmercuric

chloride の場合をのぞき3時間で11~30%の parathion が分解する。しかしこの際 HCl を有機水銀化合物のモル数以上に加えると parathion の分解は防止される (Table 2)。そこで混合粉剤の分析の時は HCl を含む methanol で抽出を行った。

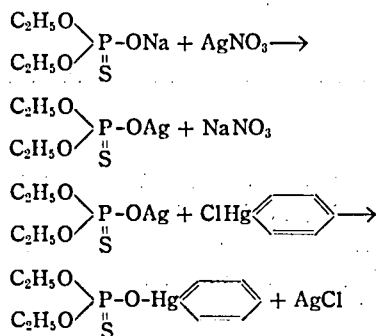
Parathion を分解する性質のほとんどない珪石粉をキャリアーとして、parathion 1.5%、有機水銀化合物1%を含む混合粉剤をつくり、parathion の経時変化をしらべた。Table 3 に示すように chloroform-acetic acid 混液中で HCl を消費する有機水銀化合物と混合した場合 (No. 6~14) には著しく parathion が分解し、有機水銀化合物の parathion に対するモル比(A)で分解率をわつた値 (B/A, C/A) は (No. 12) を除くと、30° 4 週後で 82~106%, 50° 1 週後で 89~112% である。経時変化した粉剤は HgS が生成して黒変している。HCl を消費しない水銀化合物の場合 (No. 2~4) は parathion はほとんど分解しない。また、PMA + parathion 混合粉剤では Table 4 のように有機水銀の減少がみられる。これらの事実は methyl parathion の場合に類似しており、従つて parathion も有機水銀化合物と等モルの反応を行つて分解するものとおもわれる。等モル以上の parathion が分解してい

* 現在府原農薬株式会社勤務

るのは分解生成物の HgS などの触媒作用によるものであろう。ただし ethylmercuric phosphate の場合は C/A が 174~192 であり、2 モルの HCl を消費することからみて、2 モルの parathion と反応するものと思われる。

2. PMA と parathion の反応

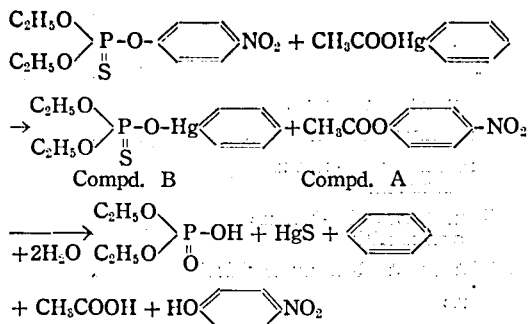
反応機構を明かにするため原体を直接反応せしめた。すなわち、PMA と parathion の原体を混合し 50° に保存した結果、反応生成物として A, B 2 種の化合物が分離された。Compound A は標品との混融によつて *p*-nitrophenyl acetate であることが確認された。また compound B は次式により合成した標品との混融および IR 図の比較により、*O, O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate であることが確認された。



反応生成物は水の存在によつてさらに分解し、benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol, *O, O*-diethyl phosphoric acid が生成した。これらの分解生成物の確認法は前報と同様である。

珪石粉をキャリアーとした PMA+parathion 混合粉剤中にも、compound A, compound B が存在することがペーパークロマトグラフによつて認められた。

以上の結果よりみて、PMA と parathion の反応は methyl parathion の場合と極めて類似しており、原体を混合した時も珪石粉剤中でも次の反応式によるものと推定される。



実 験

1. Parathion の methanol 溶液中での有機水銀化合物による分解

Parathion 30mg, 有機水銀化合物 20mg をそれぞれ含む methanol 溶液を 50ml のメスフラスコにとり、直ちに methanol で定容とし、室温 (24~26°) に一定時間放置したのち、PNP 法により parathion を定量してその分解率を求めた (Table 1)。つぎに同様に有機水銀化合物 20mg, HCl 5mg, parathion 30mg を含む methanol 溶液を順に 50ml のメスフラスコにとり、methanol で定容とし、一定時間放置したのち PNP 法により parathion を定量して分解率を

Table 1. Decomposition (%) of parathion with organomercuric compounds in methanolic solution.

Mercuric compds added	Mol ratio Hg compds/EP	Mol ratio HCl/Hg. compds	Decomposition (%) of EP.			
			1hr.	After 2hrs.	3hrs	B/A
Phenylmercuric acetate	0.576	—	11.7	22.2	29.9	52
<i>o</i> -Tolylmercuric acetate	0.553	—	10.6	18.6	25.8	47
<i>p</i> - " "	0.553	—	11.7	20.9	27.6	50
Phenylmercuric urea	0.576	—	8.6	15.9	22.7	39
Ethylmercuric phosphate	0.349	—	4.3	8.0	11.0	32
Ethylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide	0.407	—	8.8	15.8	22.4	55
Phenylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide	0.370	—	8.8	16.1	23.0	64
Methoxyethyl-mercuric chloride	0.660	—	0.1	0.7	0.4	0.6
None	0	—	0	0	0	

Composition of the reaction solution : Parathion 30mg, organomercuric compounds 20mg in 50ml of methanol.

Reaction temperature ; Room temp (24~26°).

Table 2. Decomposition (%) of parathion with organomercuric compounds in methanolic solution containing HCl.

Mercuric compds added	Mol ratio Hg compds/EP	Mol ratio HCl/Hg compds	Decomposition(%) of EP		
			1hr.	After 2hrs.	3hrs
Phenylmercuric acetate +HCl	0.576	0.5	0.6	1.3	1.8
" +HCl	0.576	1.0	0	0	0
" +HCl	0.576	2.31	0	0	0
<i>o</i> -Tolylmercuric acetate +HCl	0.553	2.40	0	0	0
<i>p</i> - " +HCl	0.553	2.40	0	0	0
Phenylmercuric urea +HCl	0.576	2.31	0	0	0
Ethylmercuric phosphate +HCl	0.349	3.80	0	0	0
Ethylmercuri- <i>p</i> -toluene sulfonanilide +HCl	0.407	3.26	0	0	0
Phenylmercuri- <i>p</i> -toluene sulfonanilide +HCl	0.370	3.59	0	0	0
Methoxyethyl-mercuric chloride +HCl	0.660	2.01	0	0	0
None +HCl	—	—	0	0	0

Composition of the reaction solution : Organomercuric compounds 20mg, HCl 5mg, parathion 30mg. in 50ml methanol.

Reaction temperature : Room temp. (24~26°).

算出した (Table 2).

2. Parathion +有機水銀化合物混合粉剤の経時変化

Parathion の分解 : Parathion を分解する性質のほとんどない珪石粉をキャリアーとして, parathion 1.5%, 有機水銀化合物 1.0% の混合粉剤をつくり, 100ml の三角フラスコに入れて密栓し, 30°, 50° の恒温器中に保存して 1, 2, 4 週後の経時変化を測定した. 試料 2g を三角フラスコにとり, HCl 5~10ml を

含む methanol 50ml を加え, 1時間ふりまぜたのち乾燥濾紙で濾過し, 濾液の適量をとつて PNP 法で parathion を定量して分解率を算出した (Table 3).

有機水銀の分解 : Parathion 1.5%, PMA 0.8% を含む珪石粉剤をつくり, PMA の経時変化を測定した. すなわち粉剤 5g をとり, これに chloroform 50ml を加えてふりまぜ, 乾燥濾紙で濾過して濾液 40ml をとり, これに chloroform 20ml を加えて dimethyl yellow 0.1% benzene 溶液を指示薬として 0.05N

Table 3. Decomposition of parathion with organomercuric compounds in dust formulation

No.	Mercuric compounds added	Mol ratio Hg compds/EP	Affinity with HCl ME/Mol
		A	
1	None	—	—
2	Phenylmercuric chloride	0.620	0
3	Methylmercuric chloride	0.773	0
4	Ethylmercuric chloride	0.732	0
5	Methoxyethylmercuric chloride	0.660	—
6	Phenylmercuric acetate (0.4%)	0.230	1013
7	" (0.8%)	0.461	"
8	" (1.6%)	0.922	"
9	<i>p</i> -Tolylmercuric acetate	0.553	1086
10	<i>o</i> - " "	0.553	1003
11	Phenylmercuric urea	0.576	990
12	Ethylmercuric phosphate	0.349	1988
13	Ethylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide	0.407	1000
14	Phenylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide	0.370	1026

No.	Decomposition (%) of parathion after storage at 30°.						Decomposition (%) of parathion after storage at 50°.					
	Weeks storage						Weeks storage					
	1	2	4	1	2	4	1	2	4	1	2	4
	B	B'	B''	B/A	B'/A	B''/A	C	C'	C''	C/A	C'/A	C''/A
1	0.9	1.3	1.0	—	—	—	1.1	1.4	1.4	—	—	—
2	0.9	1.2	1.0	1.4	1.9	1.6	1.3	1.6	1.5	2.0	2.5	2.4
3	0.9	1.6	1.4	1.1	2.0	1.8	1.1	1.4	1.6	1.4	1.8	2.0
4	0.7	1.2	1.4	0.9	1.6	1.9	1.3	1.5	2.4	1.7	2.0	3.2
5	2.4	4.8	—	3.6	7.2	—	41.4	43.3	44.4	63	66	67
6	22.9	23.7	24.3	100	103	106	24.8	26.1	27.8	108	113	121
7	45.7	48.0	47.5	99	104	103	51.6	54.1	55.7	112	117	121
8	81.8	89.1	89.6	89	97	97	91.5	92.7	96.3	99	101	104
9	55.0	56.9	57.6	99	103	104	60.8	63.6	66.1	110	115	120
10	53.2	56.0	56.0	96	101	101	60.4	62.8	64.5	109	114	117
11	43.4	47.1	49.0	75	82	85	51.1	53.6	55.3	89	93	96
12	56.3	58.5	61.6	161	168	177	60.6	66.3	67.0	174	190	192
13	21.5	31.7	36.0	53	78	88	36.2	38.3	38.1	89	94	94
14	14.2	20.3	30.3	38	55	82	33.2	35.7	36.5	90	96	99

HCl methanol 溶液で滴定し、ピンク色のあらわれるときを終点として有機態水銀量を求め、分解率を算出した (Table 4).

Table 4. Decomposition (%) of organic mercury in quartzite dust containing parathion and PMA (0.8%).

Weeks storage	1	2	4
30°	20	21	28
50°	30	31	48

混合粉剤は保存中黒色をおびてくる。この粉剤を chloroform, 熱硝酸 (1+1), 熱水で順次充分に洗滌しても黒色物は溶解しないが、王水によって溶解された。この溶液は水銀を含む事が dithizone によって確認された。

3. Parathion と PMA の反応(水の存在しない時)

Parathion 14.6g と PMA 16.8g を三角フラスコにとり、50° の恒温器にいて時々ふりまぜながら4日間放置した。反応物に少量の chloroform を加えて溶解し、-15° に放置すれば半透明の板状結晶が液面に分離するのでこれを濾別する。mp 75~78°, 収量 7g, chloroform-n-hexane 混液より再結して mp 79~80° の板状結晶 4.3g をえた (compound A)。これを p-nitrophenol と無水酢酸で合成した p-nitro-

phenyl acetate と混融しても融点は降下しない。

Compound A を濾別した濾液を室温で減圧濃縮し、-15° に放置すれば無色の針状結晶が析出するのでこれを濾別する。mp 73~77°, 収量 12.6g, chloroform-n-hexane 混液より再結して mp 79~80° の無色針状結晶 (compound B) 7.4g をえた。この物質は methanol, ethanol, chloroform, acetone, benzene, ether, carbon tetrachloride, acetic acid に可溶。n-hexane, 水にわずかにとけ、水に対する溶解度は 22 mg/100ml (15°) である。酢酸と水を加えて 50° に数日放置すれば黒色の HgS を生成する。methanol 溶液は波長 220m μ に極大吸収を有する。赤外線吸収スペクトル (Fig. 1) は C₂H₅O-, P-OC₂H₅, benzene 核の存在を示し、-NO₂, P=O の存在は認められない。

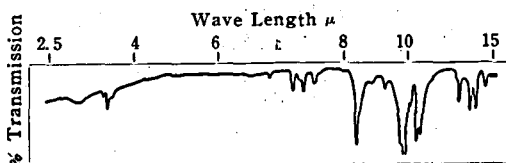


Fig. 1 Infrared spectra of compound B.

分析値 Hg 45.08%, S 7.32%

P 7.06%,

分子量 428 (Rast 法)

計算値 (C₁₀H₁₅O₅SPHg) Hg 44.89%

S 7.18%, P 6.93%

分子量 446.9

以上の結果より compound B は *O,O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate であると考えられるのでこの物質を合成した。

Compound B の合成: Sodium *O,O*-diethyl thionophosphate 3.8g を水にとかし、水にとかした硝酸銀 3.4g を加え、生ずる白色の沈澱を濾別し、デシケーター中で光線をさえぎって乾燥する。収量 4.8g。

次に phenyl mercuric chloride 1.6g を三角フラスコにとり、これに chloroform 300ml を加えて還流する。上記の乾燥沈澱 1.4g を methanol に懸濁させた液をこれに加え、4~6時間還流する。生じた塩化銀の沈澱を濾別し、溶媒を除去して mp 77° の結晶 2g をうる。*n*-hexane~chloroform 混液より再結して mp 79~80° の結晶 1.5g をえた。この化合物を前述の compound B と混融しても融点は降下しない。また、同一の IR 図を示す。

4. Parathion と PMA の反応 (水の存在する時)

Parathion 11.7g, PMA 13.5g を三角フラスコにとり、50° の恒温器に 4 日間放置したのち、さらに水 5ml を加えて時々ふりまぜながら 4 日間放置すると黒色の沈澱を生じ酢酸臭を発するようになる。反応物を湯浴中で蒸溜し、80° までの溜分 1.5g をえた(分解物 I)。つぎに減圧蒸溜して酢酸臭を有する液体 3.8g をえた(分解 II)。残渣に methanol を加えて黒色の沈澱(分解物 III) 8.2g を濾別し、濾液に NaOH 水溶液を淡黄色を呈するまで加えたのち methanol を溜去し、残渣に ether, 水を加えてよく振盪して ether 層をとる ether 層より淡黄色の結晶 3.8g を得た(分解物

IV)。水層を活性炭で脱色したのち湯浴上で水分を除き少量の ethanol を加えて溶解しこれに ether を若干加えて冷蔵庫に放置すると白色の結晶を得る(分解物 V)。

分解物 I: Benzene の臭気を有し屈折率, methanol 溶液中の紫外部吸収曲線は benzene と一致する。

	分解物 I	benzene
n_D^{25}	1.5006	1.5006
λ max.	213 $m\mu$, 255 $m\mu$	213 $m\mu$, 255 $m\mu$

分解物 II: 酢酸臭を有し, NaOH 水溶液で中和し *p*-bromophenacyl bromide と ethanol を加えて 1 時間還流して冷却すれば白色の結晶を析出する。これを ethanol から再結すれば mp 85° の結晶となる。

別に酢酸から合成した *p*-bromophenacyl acetate (mp 85°) と混融しても融点の降下を示さない。

分解物 II の溜分 3.8g を NaOH で滴定した結果は酢酸 1.2g に相当した。

分解物 III: 黒色の沈澱で熱硝酸(1+1)に溶解せず王水に溶解する。Dithizone による発色により水銀化合物であることを認めた。

分析値	Hg 85.2%
計算値 (HgS)	Hg 86.2%

分解物 IV: 淡黄色の結晶で mp 110-112°。Methanolic NaOH 液に溶かすと黄色となる。*p*-Nitrophenol の標品と混融しても融点は降下しない。

分解物 V: 無色無臭の結晶で吸湿性, 水, ethanol, acetone にとけ, petroleum ether, chloroform にとけない。IR 図 (Fig. 2) は合成によつてえられた

Table 5. Paper chromatogram of *p*-nitrophenyl acetate and *O,O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate in parathion dust mixed with phenylmercuric acetate after storage.

Sample	Rf			
	0.94	0.77	0.76	0.41
<i>p</i> -Nitrophenol			+	
<i>p</i> -Nitrophenyl acetate				+
Phenylmercuric acetate		+		
<i>O,O</i> -Diethyl <i>O</i> -phenylmercuric-thionophosphate	+			
PMA-Parathion dust	+		+	+

<i>O,O</i> -Diethyl <i>O</i> -phenylmercuric thionophosphate		<i>p</i> -Nitrophenyl acetate	
Detection method:	Spray of 1% diphenylcarbazone-ethanol soln.	Spray of 5% methanolic NaOH	
Paper	Toyo. No. 51 20×20 cm.	Toyo. No. 51 treated with silicon	
Solvent	Mixture of <i>n</i> -butanol : triethanol amine : pyridine : water (5 : 1 : 2 : 4 v/v)	Upper layer of the mixture of chloroform : ethanol : water (10 : 10 : 6 v/v)	

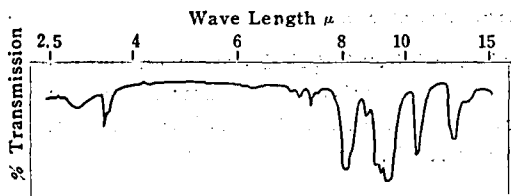


Fig. 2 Infrared spectra of the decomposition product (V).

sodium *O, O*-diethylphosphate の標品と全く一致する。

5. ペーパークロマトグラフによる混合粉剤中の反応生成物の検出

p-Nitrophenyl acetate の検出：Metcalf³⁾の方法に準じて Silicon 550 処理をした東洋濾紙 No. 51 (20×20cm) に珪石粉剤の chloroform 溶液をスポットし、標品として *p*-nitrophenol, *p*-nitrophenyl acetate の chloroform 溶液をスポットした。chloroform 10, ethanol 10, 水 6 の混液の上層を溶媒として上昇一次元展開を行い、風乾したのち 5% methanolic NaOH を噴霧して発色させた (Table 5)。

Compound B の検出：東洋濾紙 No. 51 (20×20 cm) に混合粉剤の chloroform 抽出液および標準として *O, O*-diethyl *O*-phenylmercuric thiophosphate, PMA の chloroform 溶液をスポットし、*n*-butanol 5, triethanolamine 1, pyridine 2, 水 4 の混液を展開溶媒として上昇一次元展開を行った。1% diphenylcarbazone の ethanol 溶液を噴霧して水銀の赤紫色を検出した (Table 5)。

要 約

1. Parathion は methanol 溶液中で有機水銀化合物により分解されるが、HCl を等 mol 以上含む methanol 溶液中では分解されることはない。

2. Chloroform-acetic acid 混合溶媒中で HCl を消費する有機水銀化合物は parathion 粉剤の分解を促進する。Parathion は 30°, 50° whichever の温度においても当量反応により分解されるが、50° の場合は反応生成物の触媒作用により更に分解が促進される。

PMA 混合粉剤において有機態水銀が減少していることを定量的によつてたしかめた。

3. Parathion と PMA を原体のまま 50° で反応させた場合、*p*-nitrophenyl acetate と *O, O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate が生成する。この生成物は水を添加すれば更に加水分解されて benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol, diethylphosphate を生成する。

文 献

- 1) 牟田一郎, 後藤真康, 佐藤六郎: 防虫科学, 24, 109 (1959)
- 2) 牟田一郎, 後藤真康, 佐藤六郎: 防虫科学, 24, 163 (1959)
- 3) Metcalf, R. L., R. March: Science, 117, 527 (1953)

Résumé

1. Parathion was decomposed with organomercuric compounds in methanolic solution but not decomposed in the presence of HCl.

2. The affinity of organomercuric compounds with HCl measured in chloroform-acetic acid mixture had close relation with their action on parathion dust, and the rate of decomposition of parathion in quartzite dust mixed with organomercuric compounds was proportional to the mol ratio of organomercuric compounds to parathion during storage at 30° and 50°.

3. When parathion was reacted with phenylmercuric acetate only for four days at 50°, *p*-nitrophenyl acetate and *O, O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate were isolated from the reaction products.

When the reaction mixture of parathion and phenylmercuric acetate was treated with water at 50°, benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol and diethylphosphoric acid were formed.

4. By paper chromatography *p*-nitrophenyl acetate Rf 0.41 and *O, O*-diethyl-*O*-phenylmercuric thionophosphate were detected in parathion dust containing phenylmercuric acetate.

5. From the above results we concluded that the decomposition of parathion with phenylmercuric acetate in dust formulation proceeded in the following way.

