

Determination of Methylbromide. Rokuro SATO, Ichiro MURA and Toshiharu UESHIMA (Agricultural Chemical Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry) Received April 30, 1953. *Botyu-Kagaku* 18, 57, 1953 (with English résumé 59)

13. Methylbromide の定量に就て 佐藤六郎, 牟田一郎, 上島俊治* (農林省農業検査所)

28. 4. 30 受理

Methylbromide は貯蔵害虫駆除剤として大量に使用され、最近では警戒剤として少量の chlorpicrin を混合した製品も市販されている。methylbromide の分析法についてはアルカリ分解法^(1,2)、とエタノールアミン分解法^(3,4)とが報告されているが、これらはいずれも空気中の含有量の測定に関するものである。我々はアルカリ分解法によつて製品の定量を試み、methylbromide 単剤及び chlorpicrin 混合剤に就て一応満足に近い結果を得たのでその結果を報告する。

A. Methylbromide 単剤の定量に就て

(1) アルカリ分解に及ぼす反応温度と時間の影響。
精製 methylbromide に反応温度をかえて 1 N methanolic NaOH を用いて 1 時間分解した結果 50° で分解率 98.5% に達し、それ以上の値は得られなかった。(Table 1.)

Table 1. Influence of temperature on decomposition

temp., C°	decomp., %
2	11.1
30	97.0
40	97.3
50	98.5
60	98.4
70	98.5
80	98.4

次に 50° に於て分解時間の影響を測定した結果、40 分で一定値に達するので 1 時間で充分と思われる。

Table 2. Influence of reaction time on decomposition

time, min.	decomp., %
15	92.2
30	97.9
40	98.5
60	98.4
90	98.5

(2) ガラス球破碎時の液温の影響

(1) の実験により分解条件 50°, 1 時間では定量値が 98.5% にとどまるが、1 N methanolic NaOH を食

塩と氷の寒剤中で予め約 15 分間冷却した後、ガラス球を破碎して試料を溶解し、55° で 1 時間反応させて測定した結果定量値が 99.58% に達した。(Table 3.)

Table 3. Determination of methylbromide

sample, g.	found, g.	recovery, %
0.3389	0.3378	99.68
0.4162	0.4137	99.40
0.4248	0.4253	100.11
0.4396	0.4362	99.22
0.4654	0.4635	99.46
0.4990	0.4967	99.53
0.5296	0.5304	100.16
0.6311	0.6256	99.13
0.7169	0.7138	99.57
		av. 99.58

以上の結果から methylbromide の分析法として次の方法を提案する。

定量法 I.

小ガラス球に試料約 0.5 g を精秤し、これを 1 N methanolic NaOH 50cc を容れた 200cc の肉厚ナス型フラスコに入れ、ゴム栓を施して針金でしばる。これを食塩と氷の寒剤中で約 15 分間冷却後直ちに振盪してガラス球を破碎し、50°~60° で 1 時間反応を行わせ、冷却後蒸溜水で 250cc に稀釈し、その 50cc をとり、HNO₃ (1:3) にて弱酸性とし Volhard 法で遊離の Br を定量し、次式によつて methylbromide の量を算出する。

$$\frac{\text{ml. of } 0.1 \text{ N AgNO}_3 \times 0.009495}{\text{wt. of sample}} \times 100 = \text{CH}_3\text{Br}\%$$

B. Methylbromide と chlorpicrin の混合品の定量に就て

この場合前述の Volhard 法によれば chlorpicrin の分解による Cl が定量を妨害する。Helmmut Doering⁽⁵⁾ は海水中の微量 Br の定量を行つているが、本試料の如く Br 含量の多い場合にも同氏法がそのまま適用し得るか否かを見るため、Volhard 法による結果と比較した。(Table 4.)

上記の如く両方法の定量値に殆んど差異を認めなかったため、以下の混合物の場合の Br の定量は Doe-

* 現九州農業試験場害虫第二研究室

Table 4. Comparison between Volhard's method and Doering's method

CH ₃ Br, g	Volhard's method		Doering's method	
	found, g	recovery, %	found, g	recovery, %
0.4248	0.4253	100.11	0.4227	99.48
0.4396	0.4362	99.22	0.4370	99.40
0.4990	0.4967	99.53	0.4936	98.92
0.5296	0.5304	100.16	0.5258	99.29
0.6311	0.6256	99.13	0.6275	99.43
0.7169	0.7138	99.57	0.7160	99.87
0.7246	0.7226	99.72	0.7225	99.71
		av. 99.63		99.44

Table 5. Determination of methylbromide contained chlorpicrin

composition of sample			found		recovery	
CH ₃ Br, g.	CCl ₃ NO ₂ , g	CCl ₃ NO ₂ %	CH ₃ Br, g	CCl ₃ NO ₂ , g	CH ₃ Br, %	CCl ₃ NO ₂ , %
0.5289	0.0184	2.3	0.5255	0.0148	99.36	80.4
0.5145	0.0210	4.1	0.5114	0.0186	99.44	88.6
0.5032	0.0317	5.9	0.4989	0.0208	99.15	65.6
0.5209	0.0487	8.6	0.5180	0.0304	99.45	62.4
0.6341	0.0700	9.9	0.6274	0.0584	98.90	83.4
0.5359	0.0789	12.8	0.5327	0.0661	99.40	83.8
					av. 99.28	

Table 6. Determination of methylbromide contained chlorpicrin

composition of sample			found		recovery	
CH ₃ Br, g	CCl ₃ NO ₂ , g	CCl ₃ NO ₂ %	CH ₃ Br, g	CCl ₃ NO ₂ , g	CH ₃ Br, %	CCl ₃ NO ₂ , %
0.5940	0.0553	8.52	0.5896	0.0507	99.26	91.68
0.4403	0.0423	8.77	0.4364	0.0392	99.11	92.67
0.5976	0.0605	9.20	0.5965	0.0580	99.82	95.87
0.4510	0.0530	10.52	0.4473	0.0495	99.18	93.40
0.3697	0.0459	11.05	0.3695	0.0482	99.95	105.01
0.4305	0.0664	13.37	0.4292	0.0625	99.70	94.13
0.3685	0.0569	13.38	0.3657	0.0583	99.24	102.46
0.3561	0.0984	21.66	0.3541	0.0953	99.44	96.85
0.4087	0.1415	25.77	0.4054	0.1378	99.19	97.36
					av. 99.43	av. 96.60

ring 法で行つた。

Methylbromide と chlorpicrin の混合試料を methanolic NaOH で分解して一定容に稀釈し、この一部をとつて Doering 法で methylbromide を定量する。また別に一部をとつて Volhard 法で全ハロゲンを滴定した AgNO₃ cc 数から methylbromide による Br に相当する AgNO₃ cc 数を差し引いて遊離の Cl を算出し、これより chlorpicrin 量を計算する。

アルカリ分解に就て

(1) 前記定量法 1. の分解液について methylbromide 及び chlorpicrin を定量した。(Table 5)

Table 5 に示す如く methylbromide は平均 99.28% の定量値が得られるが、chlorpicrin は完全には分解せず 62~88% でしかも一定の値を得ない。

(2) 前記条件によれば chlorpicrin の分解が不十分なので methanolic NaOH による分解後 2% Na₂O₂ 液を加えて湯煎上で更に分解すれば chlorpicrin の

分解率が上昇するが若干精度が落ちるので目下引き続き研究中である。(Table 6.)

以上の実験結果から methylbromide と chlorpicrin の混合品の場合次の定量法を提案する。

定量法 II

小ガラス球に試料約 0.5g を精秤し、これを 1 N methanolic NaOH 50cc を容れた 200cc の肉厚ナス型フラスコに入れ、ゴム栓を施して針金でしばる。これを食塩と氷の寒剤中で約15分間冷却後直ちに振盪してガラス球を破砕し、50°~60° で1時間反応を行わせて、methylbromide を分解する。次に Na_2O_2 1g を蒸溜水 50cc にとかしたものを加え、1時間湯煎上で還流後 methanol を除去し、蒸溜水を加えて 250cc にする。これより 50cc をとり Volhard 法で消費された AgNO_3 の cc 数を求める。別に 25cc を 200cc の三角フラスコにとり 2 N HCl で弱酸性となし、20cc の 5% 次亜塩素酸ソーダを加え、更に 2 N HCl 10cc を加えた後、過剰の HCl を CaCO_3 で中和し、更に液が白濁する迄 CaCO_3 を加え、弱い火で 30 分間煮沸する。注意して 20% 蟻酸ソーダ液 10cc を徐々に加えて過剰の次亜塩素酸ソーダを除き、更に 10 分間煮沸した後水で冷却し、2 N HCl を加えて CaCO_3 を中和後、更に 2 N HCl 10cc を加えて酸性となし、沃度カリ 2g 及び 10% モリブデン酸アンモン液数滴を加える。遊離した沃度を 0.2 N チオ硫酸ソーダ液で滴定する。別に盲検を行い消費されたチオ硫酸ソーダの量から methylbromide を算出する。

0.2 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1cc = CH_3Br 0.003166 g
chlorpicrin は次式で求める。

$[(0.1 \text{ N } \text{AgNO}_3 \text{ cc} - (\text{CH}_3\text{Br(g)} \div 0.009495))] \times 0.003546 \times 1.5463 = \text{chlorpicrin}$

要 約

(1) Methylbromide を 1 N methanolic NaOH で分解して生ずる Br を測定して 99.6% の精度で定量し得る。

(2) chlorpicrin を混入する methylbromide の場合は最初 1 N methanolic NaOH で分解し、更に過酸化ソーダで分解して Cl 及び Br を遊離させる。Helmüt Doering 法及び Volhard 法で夫々 Br 及び Br+Cl を測定して methylbromide 及び chlorpicrin を算出することが出来る。この場合 methylbromide は精度 99.11~99.95%, 平均 99.4%, chlorpicrin は 91.68~105.01%, 平均 96.6% であった。

本実験に使用した methylbromide は久野島化学工業株式会社より提供されたものである。記して謝意を表する。

文 献

(1) Busby, R. L. & Drake, N. L.: Ind. Eng.

Chem. Anal., Ed. 10, 390 (1938)

(2) Stanger, V. A., Schrader, S. A. & Beshgetoor, A. W.: *ibid.*, 11, 121 (1939)

(3) Chisholm, R. D. & Koblitsky, L.: *ibid.*, 16, 538 (1944)

(4) Lewis, S. E.: J. Soc. Chem. Ind. 64, 57 (1945)

(5) Gunther, F. A. & Blinn, R. C.: Anal. Chem. 21, 1289 (1949)

(6) Doering, H.: Z. Anal. Chem. 108, 225 (1937)

Résumé

1. Methylbromide can be determined with a recovery of 99.6% by the following procedure.

Take 0.5g of sample in a small glass bulb, place into 200ml pressure flask, add 50ml of 1N methanolic NaOH and stopper the flask. After cooling the contents by freezing mixture of ice and NaCl, break the glass bulb by shaking. Warm the flask for one hour on steam bath at 50~60°. Cool the contents of flask. Wash into 250ml volumetric flask and fill up to 250ml with distilled water. Pipet 50ml of the solution into 300ml Erlenmeyer flask, acidify with HNO_3 (1:3) and titrate free Br by Volhard's method.

Calculation:

$$\frac{\text{ml. of } 0.1 \text{ N } \text{AgNO}_3 \times 0.009495}{\text{weight of sample}} \times 100 = \text{methylbromide \%}$$

2. Methylbromide containing chlorpicrin can be determined with a recovery of 99.4% and 96.5% respectively by the following procedure.

Dissolve sample by the above procedure and reflux for an hour with 50ml of 2% sodium peroxide solution on steam bath. Remove methanol, dilute the residue to 250ml with distilled water and treat 50ml of the solution by Volhard's method. Transfer 25ml of the solution to 200ml Erlenmeyer flask, acidify with 2N HCl, add 20ml of 5% sodium hypochlorite solution and add 10ml more of 2N HCl. Neutralize excess of HCl with calcium carbonate, add more calcium carbonate until the solution becomes muddy, and then boil slowly over low flame for 30 minutes.

Dissolve excess of sodium hypochlorite with 10ml of 20% sodium formate solution and boil more 10 minutes. After cooling the solution, neutralize with 10ml of 2N HCl, acidify with 10ml of 2N HCl, and add 2g of potassium iodide and a few drops of 10% ammonium molybdate

solution. Titrate free iodine with 0.2N sodium thiosulfate solution.

Calculation :

$$\frac{\text{ml. of } 0.2N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0.003166}{\text{weight of sample}} \times 100 = \text{methylbromide } \%$$

$$\frac{\{\text{ml of } 0.1N \text{ AgNO}_3 - (\text{CH}_3\text{Br (g)} \div 0.009495)\} \times 0.003546 \times 1.5463}{\text{weight of sample}} \times 100 = \text{chlorpicrin } \%$$

Polarographic Determination of Allethrolone. (Studies on Determination of Pyrethroids. II.) Toshihiko OIWA, Yuzo INOUE, Jiyouzo UEDA, and Minoru OHNO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received May 1, 1953. *Botyu-Kagaku*, 18, 60 (1953).

14. アレスロロンのポーラログラフ法による定量* (ピレトリン類縁物質の定量に関する研究. 第2報) 大岩俊彦, 井上雄三, 植田穰三, 大野 稔 (京都大学化学研究所 武居研究室)

28. 5. 1 受理

dl-Allethrolone は式 I の様な構造で, 最近問題になつている合成殺虫剤 allethrin の中間原料である。Allethrin の合成過程から考えて, dl-allethrolone の純度を正確に知ることは非常に必要なことであるが, 現在迄に吉田**が化学的方法を発表した以外には, 定量法が知られていない。著者等は第1報の allethrin の定量法にならつて, ポーラログラフ法による定量の研究を行つた。満足すべき結果を得たので, こゝに発表して大方識者の批判を仰ぐ次第である。

定量の標準として用いた dl-allethrolone は, 著者等が先に合成した粗品を分別クロマトグラフ法によって十分に精製したもので, ethyl alcohol を溶媒として測定した紫外吸収スペクトルの極大の波長は 2295 Å, 又その波長に於ける分子吸光系数は 11049 である。

dl-Allethrolone を水銀滴下電極で, ethyl alcohol (50%), M/5 tetramethyl ammonium bromide 溶液(10%), 緩衝液 (40%) なる組成の電解液中で還元した。典型的な還元波が得られた。この組成で, Table I に示す pH 値の異なる12種の緩衝液を用い、ポーラログラムを撮つて, Fig. 1~3 に示す種々の形の還元波を得た。これらの還元波を比較検討して, 定量に最適の緩衝液の pH は 2.0 の附近であることを知つた。pH 2.00 の Sørensen の緩衝液を用いた場合, 電解液の pH は 2.56 であり, 半波電位 (N-甘汞電極規準) は -1.32 v. である。

次に, 電解液の pH 2.56, 濃度 $16 \times 10^{-4} M$ で, dl-allethrolone の還元波に及す温度の影響を検討した。その結果は, 温度の上昇と共に半波電位は僅かづ

ゝ負に移行し, 又波高は Fig. 4 に示す様に直線的に増加し, その関係は式1で示された。この関係式から定量操作のし易い, 25° 附近で温度の変化に基く誤差を ±1% 以内に留めるには, 還元温度を ±0.6° 内に保つ必要があることが解る。

更に, 電解液の pH 2.56, 上述の電解液組成で, 還元温度を $25 \pm 0.2^\circ$ に保つて, 種々の濃度の dl-allethrolone のポーラログラムを撮り, 波高を測定した。濃度と波高の関係は Fig. 5 及び式2に示す様に座標軸の原点を通る直線で表わされた。従つてこの関係式を用いて逆に波高から電解液中の dl-allethrolone の濃度を求めることができる。

以上の諸結果と第1報の allethrin の定量法とを考慮して, dl-allethrolone の定量操作を次の様に決めた。60 mg. 内外の試料を 10 cc. のメスフラスコに正確に秤取し, ethyl alcohol を加えて 10 cc. にする。この原液 1 cc. を栓付試験管に秤取し, これに ethyl alcohol 4 cc. と M/5 tetramethyl ammonium bromide 液 1 cc. を加え, 次に pH 約 2.0 の Sørensen の緩衝液 4 cc. を加える。振盪後, 陽極の水銀を入れ, 予め 25° 附近に調節してある電解瓶に入れる。直ちに水素を通じて混在する酸素を追い出す。緩衝液を加えてから30分後に水素の通入を止めて, $25 \pm 0.5^\circ$ でポーラログラムを撮る。尚 dl-allethrolone の含量が 20% 以下の工業製品になると, 混在する不純物の為に一般に波形が不明瞭となり, 作図が困難となる。従つてこの様な試料では, 電解液中に特に一定量の標準 dl-allethrolone を加えて, 明瞭な形の還元波を得る様にする。かくして得たポーラログラムは Fig. 6 に示す作図法に依つて波高を測定し, 標準 dl-allethrolone の濃度と波高の関係式から dl-allethrolone の含量を求める。

この方法の精度の検討を次の2つの方面から行つた。

* 日本農芸化学会大会 (1953年4月7日) で発表。

** 吉田英寛: 第6回日本薬学大会 (1953年4月6日)