

Reaction of Methyl Parathion with Phenylmercuric Acetate. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. VII Ichirō MURA, Hiroshi KURO, Sinkō GOTO, Rokurō SATO (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) received April 30, 1959, *Botyu-Kogaku* 24, 108, 1959 (with English résumé, 113).

22. Methyl 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7報 牟田一郎・久保博司・後藤真康・佐藤六郎(農林省農薬検査所) 34. 4. 30 受理

Chloroform-acetic acid 溶液中で塩酸を消費する有機水銀化合物は methyl parathion 粉剤の分解を促進する。この場合の分解率は methyl parathion に対する添加モル比に比例することを知った。Methyl parathion と phenylmercuric acetate の反応生成物として compound I (*p*-nitrophenyl acetate), compound II (*O*, *O*-dimethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate) を得、compound II は物理・化学的性質、合成などによって構造式を決めた。Methyl parathion と phenylmercuric acetate の反応混合物は水により更に分解されて benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol 等を生成する。これらの事実から珪砂粉剤中の methyl parathion の分解機構は中間生成物 compound II を経て最終的には、benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol などになると思われる。compound I, II はいずれも殺虫作用をもたないが、後者は phenylmercuric acetate と同等の殺菌力を示した。

昭和30年に ethyl parathion と酢酸フェニル水銀(PMA)の混合粉剤の登録申請がなされたが、化学分析の結果 ethyl parathion は室温で20日間に25%の分解率を示すことが明らかになったので製品として実用化するに至らなかった。その後田村・福永等は農薬の混用に関する研究で有機水銀剤と methyl parathion を混合した粉剤では methyl parathion の分解が著しいことを報告している¹⁾。我々は methyl parathion の分解に関する研究として添加物の影響をしらべ、そのなかで一部の金属、塩類、有機水銀剤の添加は methyl parathion 粉剤の分解を促進することは既に報告したが²⁾、その分解機構については現在まで明らかにされていなかった。

我々は有機水銀化合物の塩基性と methyl parathion 粉剤の分解の間には密接な関係のあることを明らかにし、又 methyl parathion と PMA との反応生成物、および分解物を検索して methyl parathion の分解機構に関する一知見を得たので報告する。

実験及考察

I. 有機水銀化合物の塩基性と methyl parathion 粉剤の分解について

粉剤の増量剤としてはそれ自体に殆んど分解作用の認められない珪砂粉を用い、methyl parathion、有機水銀化合物はどれも工業用原体を用いた。

先づ methyl parathion 1.58% の粉剤をつくりこれに Table 1 に示す農薬用殺菌剤として用いられる

各種有機水銀化合物を1%添加して混合粉剤としこれを50°の恒温器に入れて、1週および2週後の methyl parathion を PNP 法によって測定しその分解率を算出した (Table. 1)。

有機水銀化合物の非水溶液における塩酸滴定については K. F. Sporek³⁾, M. N. Das,^{4,5)} 等の報告があるが我々はつぎの方法により滴定した。

有機水銀化合物 0.1g を三角フラスコにとり chloroform 20cc, 氷酢酸 20cc を加え 0.1% *p*-dimethyl aminoazobenzene の benzene 溶液を指示薬として 0.1N HCl methanol 溶液で滴定し、ピンク色の現われる点を終点とした。水銀化合物 1mol に相当する塩酸消費量の milli-equivalent をもって塩基性を示す尺度とした。(Table. 1)

Table 1 に示す如く塩酸で滴定されない compound 1, 2 は無添加の場合と同様に殆んど methyl parathion を分解しないが、塩酸と反応する compound 4-10 を添加した場合はすべて methyl parathion が分解されている。しかも有機水銀化合物の methyl parathion に対する添加モル比に大体比例する分解率を示している。モル比1に対する分解率 B/A を求めると compound 4-10 は 95~113%を示すので、これらは当 mol の化学反応による分解であり、ethylmercuric phosphate は 177%となるのでこれは塩酸滴定の値からも 2mol の methyl parathion と反応するものと考えられる。Methoxy-ethylmercuric chloride の場合は 59%でありこれは equimolar 反応ではなく触媒作用による分解と思われる。

Table 1. Relation between the basicity of some organomercuric compounds and the rate of decomposition of methyl parathion dust after storage at 50° C.

No.	Mercuric compounds added			Decomposition of methyl parathion after storage		
	Compounds	Mol ratio Hg compd /MP	Basicity HCl titd ME/Mol	1 week	B/A	2 weeks
		A		B (%)	(%)	(%)
1	Ethylmercuric chloride $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg Cl}$	0.625	0	1.6	2.5	2.1
2	Phenylmercuric chloride  -Hg Cl	0.529	0	1.1	2	1.6
3	Methoxyethylmercuric chloride $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{Hg Cl}$	0.562	not titratable	33.2	59	48.4
4	Ethylmercuri- <i>p</i> -toluene-sulfonanilide $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg-N-SO}_2\text{-}$  - CH_3	0.348	1000	33.4	95	35.7
5	<i>p</i> -Tolylmercuric acetate $\text{CH}_3\text{-}$  -Hg OOC CH_3	0.236	—	26.7	113	30.7
6	<i>o</i> -Tolylmercuric acetate  -Hg OOC CH_3	0.472	1003	48.9	103	54.2
7	Phenylmercuric urea  -Hg NHCO NH ₂	0.490	990	50.8	103	51.3
8	Phenylmercuric acetate $\text{CH}_3\text{CO OHg-}$ 	0.492	1013	52.5	106	53.0
9	Ethylmercuric phosphate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_2\text{HPO}_4$	0.298	1988	52.8	177	63.2
10	Mercuric acetate $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$	0.519	2004	52.3	100	—
	None	—	—	1.0		2.3 •
	Phenylmercuric acetate	2	1013	92.4		93.0
	//	1	//	92.7	93	94.1
	//	0.5	//	51.5	103	54.5
	//	0.25	//	26.9	108	29.6

II. Methyl parathion と PMA の反応 (水の存在しない場合)

Methyl parathion と PMA との反応は前述のように触媒反応ではなく equimolar 反応と考えられたので両者のみ反応させることを試みた。

即ち 1 回再結した methyl parathion 26.3g と PMA (mp 149.5—151°) 33.7g を三角フラスコにとり 50° の恒温器に入れ時々ふりまぜながら 4 日間放置した。反応物はやゝ透明の淡褐色液体で室温に冷却すれば固化する。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分別する。mp 71—77°, 収量 15.5g, chloroform—*n*-hexane の混合溶媒より再結して mp 79—80°, 収量 8g の板状結晶 (compound I) を得た。これを *p*-nitrophenol と無水酢酸から合成した *p*-nitrophenyl acetate (mp 79—80°) と混融しても融点の低下を示さない。

分析値 76.36% (*p*-nitrophenol として)

分子量 175 (Rast 法)

計算値 $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})$ 76.83% (*p*-nitrophenol として) 分子量 181

以上の結果から compound I は *p*-nitrophenyl acetate であることが確認された。Compound I は

コクゾウムシに殺虫作用を示さない。上記の結晶を分別した母液を室温で減圧濃縮し -15° に放置すれば白色の結晶が器底に析出する。結晶を母液を減圧濃縮し -15° に冷却して結晶を析出させる。この操作をくりかえして白色の結晶 25.2 g, mp $73-81^{\circ}$ を得た。これを chloroform-n-hexane 混合溶媒から 2 回再結して mp $84-85^{\circ}$, 収量 12.4 g の白色結晶 (Compound II) を得た。

分析値 Hg 47.35%, S 7.80%, P 7.56%

分子量 400 (Rast 法)

計算値 ($C_9H_{11}O_3SPHg$) Hg 47.90%,

S 7.65%, P 7.40%, 分子量 419

この結晶の methanol 溶液は 220 m μ に最大吸収を有し、分子吸光度 ϵ は 13600 である。

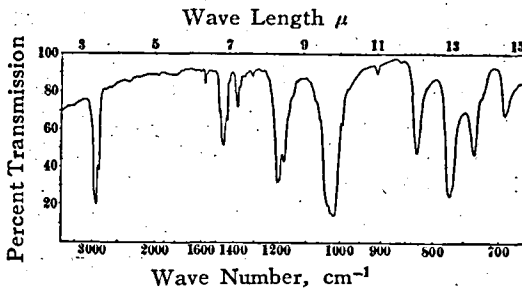


Fig 1. Infrared Spectrum of Compound II.

赤外線吸収スペクトル (Fig. 1) によればこの結晶には CH_3O , $P-O$, CH_3O-P , ベンゼン核の存在を示し, NO_2 , $P=O$ の存在は認められず, また融点の低いことから硫黄とフェニル水銀が結合しているとは考えられない。

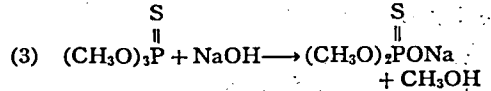
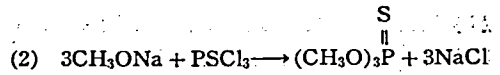
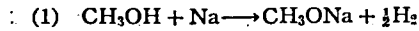
以上の結果と反応生成物として *p*-nitrophenyl acetate を生ずること, 又後述の如き合成品と一致することからこの結晶は *O,O*-dimethyl *O*-phenyl mercuric thionophosphate と考えるのが妥当である。

Compound II の性質

この結晶は methanol, ethanol, chloroform, acetone, benzene, ether, carbon tetrachloride, acetic acid に可溶, n-hexane, 水に僅かに溶ける。水に対する溶解度 0.13 g/100 ml (30°)

n-Hexane-chloroform 混合溶媒から徐々に再結すれば針状晶を得ることが出来る。mp $84-85^{\circ}$, 173° で分解。この結晶に *p*-nitrophenol 及び水を加えて 50° に放置しても HgS の沈澱を生じないが, 酢酸及び水を加えて 50° に 4 日間放置すれば HgS の黒色沈澱を生成する。コクゾウムシ、アヅキゾウムシに対する殺虫作用は認められない。当所の古山技官の分離した H 菌 (水銀剤に感受性が強い) に対しては PMA と同等の殺菌作用が認められた。

Compound II の合成

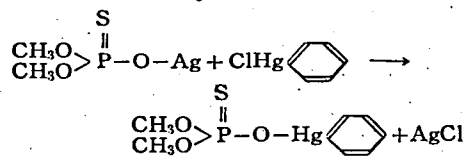
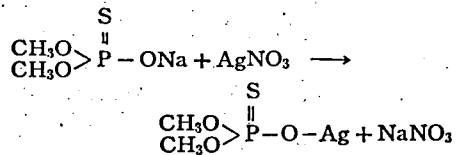


上記の反応式によりつくられた Sodium *O,O*-dimethyl thionophosphate 1 g を水に溶解し, 別に水に溶解した $AgNO_3$ 1 g を加えて攪拌すれば白色の沈澱を生ずる。沈澱を母液でデシケーター中で光線をさえぎって乾燥する。

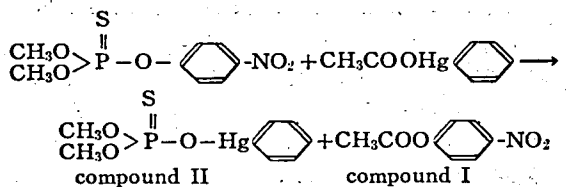
Phenylmercuric chloride 1.3 g を三角フラスコにとりこれに chloroform 250 cc を加えて還流して溶解させる。これに methanol に懸濁させた上記の乾燥沈澱 1 g を加えて約 4-6 時間還流させる。生じた白色の塩化銀の沈澱を母液で過し, 溶媒を除去して mp $81-84^{\circ}$ の結晶 1.4 g を得る, n-hexane-chloroform 混合溶媒から再結して mp $83.5-85^{\circ}$ の結晶 1 g (収量 60%) を得る。

この化合物は前記の反応生成物 (compound II) と混融しても融点の低下を示さず, また同一の赤外線吸収スペクトルを示す。以上の結果から合成品は反応生成物と同一物質であることが確認された。

合成の反応式は次の如く考えられる。



以上 II の実験結果から methyl parathion と PMA のみの反応は次の如く考えるのが妥当であると思われる。



III. Methyl parathion と PMA の反応 (水を添加した場合)

Methyl parathion 10.5g, PMA 13.5g を三角フラスコにとって 50° の恒温器に入れ、時々ふりまぜながら 4 日間放置して反応させこれに水 5g を加えて更に 4 日間放置すると反応物は酢酸臭を有し黒色の沈澱を生ずる。

分解生成物の検索

反応物は湯浴中で蒸溜し 80° までの溜分 2.3g を得(分解物 A)、次に減圧蒸溜により酢酸臭を有する液体 4.0g を得た(分解物 B)。蒸溜残渣は methanol に溶解し黒色の沈澱 (9g, 分解物 C) を汙別し、汙液に NaOH 水溶液を淡黄色を呈するまで加えたのち methanol を溜去し、残液を ether で抽出すると淡黄色の結晶 3.4g を得た(分解物 D)。水層を蒸発乾固すれば黄褐色の固形物が得られる(分解物 E)。

分解物 A

benzene の臭気を有し、屈折率、methanol 溶液の紫外吸収曲線は benzene と一致する。

	分解物 A	benzene
n_D^{20}	1.5003	1.5006
$\lambda_{\max}$	213m μ , 255m μ	213m μ , 255m μ

分解物 B

酢酸臭を有し、塩化第二鉄溶液と処理すれば血赤色を呈する。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得る。これを ethanol から再結すれば mp 85° の結晶となる。別に酢酸からつくられた *p*-bromophenacyl acetate (mp 85°) と混融するも融点の低下を示さない。NaOH による滴定値から分解物 B の溜分 4.0g 中には酢酸 1.5g が含まれる。

分解物 C

黒色の沈澱で熱硝酸 (1+1) に溶解せず、王水に溶解する。

分析値 Hg 84.8%

計算値 (HgS) Hg 86.2%

分解物 C は HgS と認められる。

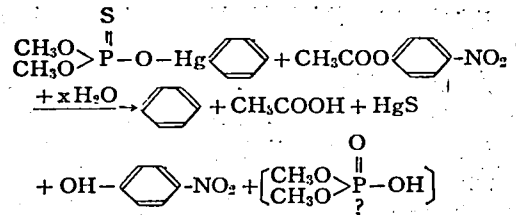
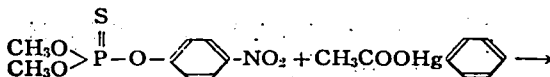
分解物 D

淡黄色の結晶 mp 110.5—112° で、水にかし、NaOH を加えると黄色となり、*p*-nitrophenol (mp 113°) と混融しても融点の低下を示さない。

分解物 E

黄褐色の固形物として得られたが、この化合物は確認していない。

以上 III の実験結果から水を添加した場合は次の如く反応するものと考えられる。



IV. 珪砂粉剤中の methyl parathion の分解機構に関する考察

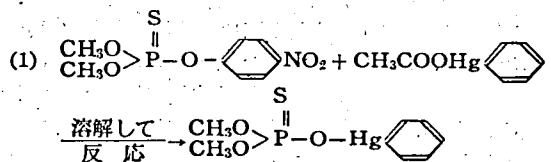
珪砂粉は SiO₂ を主成分とするものであるが、シリカゲル、珪藻土に見られる吸着作用もなく、固体酸、固体塩基としての性質も認められないものである。この珪砂粉を増量剤とする粉剤で分解に関与するものとしては水分以外には考えられない。

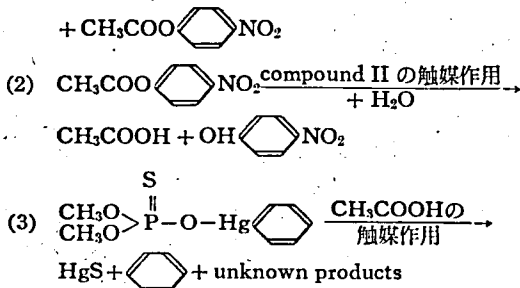
Methyl parathion, PMA 混合粉剤における分解機構について考察してみるに、methyl parathion と PMA が直接反応することは実験 II より明らかであるから、分解の第一段階として methyl parathion と PMA の反応が考えられる。この反応では先づ PMA が methyl parathion に溶解し、methyl parathion 溶液中で塩基としての性質を呈してこれと反応するものと思われる。電子論的には+に荷電している phenylmercury の Hg が P-O 結合の-に荷電している O 原子を攻撃して P-O-Hg-C₆H₅ の結合をすると解釈出来る。

反応混合物が水の存在によって benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol 等に分解することは実験 III より明らかであるから、第 1 次の反応生成物が珪砂粉に僅かに含まれる水分によって第 2 段階の分解を起すものと考えられる。

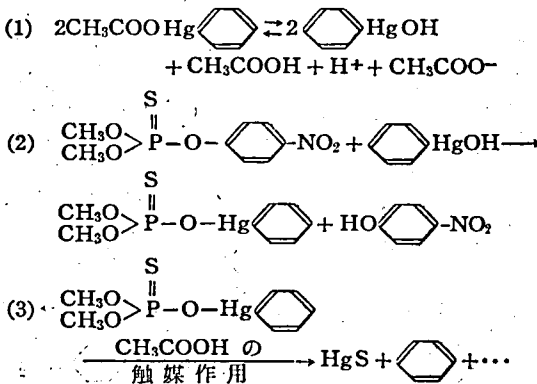
Compound II は *p*-nitrophenol-水 では分解されず、酢酸-水により分解されて HgS を生ずること、また *p*-nitrophenyl acetate は水だけでは加水分解されることが少いことから、第 2 段階の反応ではまづ *p*-nitrophenyl acetate が compound II の触媒作用をうけて *p*-nitrophenol と acetic acid に加水分解し、次にこの acetic acid の触媒作用により compound II が分解して HgS, benzene 等を生ずるものと思われる。

従って珪砂粉剤における methyl parathion と PMA の反応・分解過程としては次の如く考えられる。



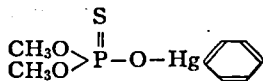


又一方 phenylmercuric acetate は加水分解をうけることから次の分解過程も一応考えられる。



しかしながら、珪砂粉では付着水分量が少いこと、水に対する PMA, methyl parathion の溶解度が小さいこと、水中で加水分解する PMA の量が少ないなどのことからこの反応の起る可能性は少ないと思われる。

両者何れの反応においても中間生成物として



の存在が考えられることは興味あることである。

なお infrared spectrum は東京大学の相沢氏、及び試料の提供は住友化学工業株式会社、北興化学工業株式会社の厚意によるものである。記して深甚なる謝意を表す。

要 約

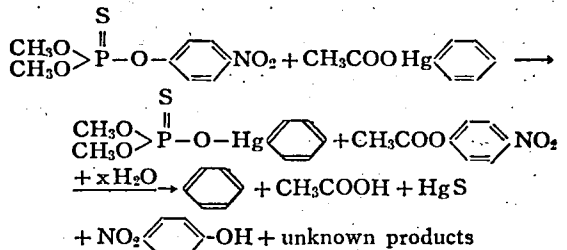
1. Chloroform-acetic acid 混合溶媒中で、塩酸を消費する有機水銀化合物は実験の範囲では methyl parathion 粉剤の分解を促進する。この場合 methyl parathion に対する添加モル比に比例する分解率を示すので、この分解は当量反応によるものと思われる。

2. Methyl parathion と PMA を原体のままで反応させた場合、*p*-nitrophenyl acetate と S, Hg, P を含有する化合物が生成する。この化合物は O, O-

dimethyl O-phenylmercuric thionophosphate と考えられる。

3. Methyl parathion と PMA の反応混合物は、これに水を添加した場合更に加水分解されて benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol などを生成する。

4. 従って methyl parathion-PMA 混合珪砂粉剤中における methyl parathion の分解は次の反応によるものと思われる。



文 献

- 1) 田村・田中・福永, 昭和33年3月, プリント.
- 2) 牟田・佐藤, 昭和33年3月及び6月, 日本農芸化学会関東支部例会にて講演.
- 3) Sporek, K. F., *Analyst.*, **81**, 475 (1956).
- 4) Das, M. N., *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 39 (1954).
- 5) Das, M. N., *Anal. Chem.*, **26**, 1086 (1954).

Résumé

We have already reported that the active ingredient of methyl parathion dust suffered remarkable decomposition by adding organomercuric compounds and the mechanism of the decomposition was not evident.

1. Recently we found that the basicity of organomercuric compounds measured in chloroform-acetic acid mixture had close relation with their action on methyl parathion dust, and the rate of decomposition of methyl parathion in quartzite dust mixed with organo-mercuric compounds was proportional to the mol ratio of organomercuric compounds to methyl parathion. (Table 1)

It seems that methyl parathion was decomposed with organomercuric compounds by equimolar reaction.

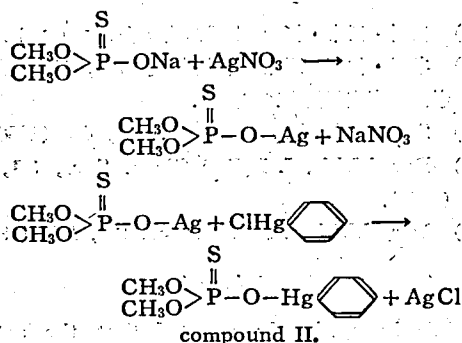
II. We made an attempt to react methyl parathion with phenylmercuric acetate (PMA) only for four days at 50°C.

As a result, we could isolate two compound (I and II) from the reaction mixture. It was identified that compound I was *p*-nitrophenyl acetate. Another compound II was seemed to be a new substance containing P, S and Hg. Compound II;

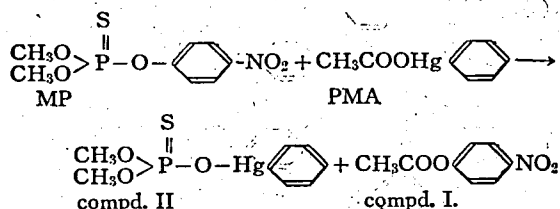
Anal. Found. Hg, 47.35; S, 7.80; P, 7.56%; M. W. 400 (Rast method). Calcd. for $C_8H_{11}O_3SPHg$; Hg, 47.90; S, 7.65; P, 7.40%, M. W. 419. Mp. 84-85°C, white needle crystal. Infrared spectrum is shown in Fig. 1.

Ultraviolet absorption in methyl alcohol, λ_{max} 220 $m\mu$ $\epsilon = 13600$. This crystal is soluble in alcohol, chloroform, acetone, benzene, ether, carbon tetrachloride, slightly soluble in *n*-hexane and water, Solubility in water; 0.13g/100ml at 30°C.

Compound II was synthesized as follows:

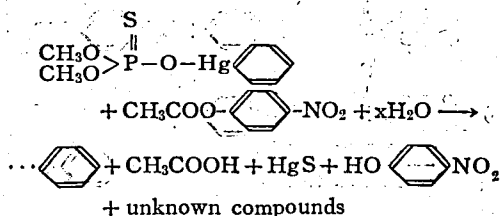


From the above-results, it seems that methyl parathion reacts with PMA as follows.



III. We could isolate benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol and other unknown compound as the reaction product, when the reaction mixture of methyl parathion and PMA was treated with water for four days at 50°C.

It seems that the reaction mixture of methyl parathion and PMA are decomposed with water as follows:



IV. Consequently, we consider that the decomposition of methyl parathion in quartzite dust being mixed with PMA proceeds by the same way as the above-mentioned (II, III).

抄 録

Methylenedioxyphenyl 化合物の 化学構造と共力作用

B. P. Moore and P. S. Hewlett; Insecticidal synergism with the pyrethrins: Studies on the relationship between chemical structure and synergistic activity in the 3,4-methylenedioxyphenyl compounds. J. Sci. Food Agr., 9, 666-672 (1958).

3,4-Methylenedioxyphenyl 基をもつ sesamin, piperonyl butoxide, sesoxane 等はピレトリンの良い共力剤として知られ, 2,3 のものは実用に供されて来た. 化学構造と共力作用との関係については Beroza 等が側鎖の構造と共力作用について, また Prill 等が methylenedioxyphenyl 基の methylene を ethylene にかえて究明を行ったがいづれも完全な結論は得られ

なかった. そこで 3,4-methylenedioxyphenyl alkane 類, 3,4-isopropylidenedioxyphenyl nonane, piperonyl ether 類, sesamol alkanesulphonate 類, pinacol acetal 類を合成して甲虫の一種 (Black Fungus beetle, *Alphitobius laevigatus*) を用いて共力作用について検討した. その結果つぎのような結論を得た.

1) 置換されない methylenedioxy 基が是非必要である. 2) 側鎖 alkyl 基は昆虫外皮への透過をたすける物理的な役目をしているにすぎない. 又炭素数 12 の側鎖の場合エーテル結合 3 ケの時にもっともすぐれていた. 3) 極性基が methylenedioxyphenyl 核に結合すると親油性を減ずるから良くない.

(高原弘和)